

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Estudios teóricos *ab initio* de
lantánidos pesados en sólidos: Yb^{2+}
en haluros**

MEMORIA
que presenta para optar al grado de
Doctor en Química

GOAR SÁNCHEZ SANZ

Madrid, septiembre de 2010

A Marga y Tomás,
porque es de sabios rectificar
y de los errores se aprende.

It's very hard to talk quantum using a language originally designed to tell other monkeys where the ripe fruit is.

Terry Pratchett.

Más a gusto que un arbusto.

Anónimo.

Agradecimientos

Es curioso, como después de escribir este manuscrito, de lidiar con cálculos, programas y demás, lo más complicado es no dejarse a nadie en esta sección y sobre todo, hacerlo en una sola hoja:

Zoila y Luis, gracias a ambos, sin vosotros esta tesis no hubiera sido posible de ningún modo. Ha sido un placer aprender de vosotros y disfrutar de vuestra paciencia. Se que no todo ha sido alegría ni regocijo, y que por supuesto ha sido un auténtico reto luchar contra mi velocidad y mis despistes. Gracias por todo, después de cuatro años a vuestro lado y uno termina quedando impregnado de vuestro *embedding*.

A Cristina, en fin, se que no te gusta aparecer en ningún lado, pero ya sabes que me da igual. Gracias por estos años, por la paciencia, la comprensión y por leerte este *rollo infumable* y ser la primera de mis correctoras. Y también a los ratones, para que cuando sean auténticos dinosaurios puedan recordar que incluso cuando uno escribe una tesis puede atacarte un velociraptor montado en una motoooooo.

A Fernando, hemos pasado tan buenos momentos, tanto curro y tantas charlas de todo, desde ciencia, funciones de base, ecuaciones, pavos, confetti, comida e incluso música. Es difícil olvidar el Anchor, los perros y los sherpas, las noches de nieve, y el maldito qmstat. Muchas gracias por tu apoyo, por las charlas y consejos, por tragarte la tesis de cabo a rabo y por tus correcciones hasta el final. Espero poder currar contigo y quitarnos esa espinita.

A Ivan, jajaja, desde -12 grados en Estocolmo hasta 35 en Mallorca; desde 0 m, a nivel del mar, hasta por encima de 3000 m, en Zermatt. Gracias por todo, por las risas, las charlas hasta altas horas de la noche, por las pizzas y por hacerme saber que aunque yo me obsesione por algo, nada es comparable a lo tuyo con las bicis. Gracias por tu ayuda con la tesis, y te debo una cerveza (o dos). PS: This is a thesis....this is a lake...and, you know the rest.

A José Luis, por la comprensión y paciencia (se que te estás riendo ahora mismo), por ser un compañero de máquinas con el que compartir el poder de hacer y deshacer backups. Gracias por la ayuda, por toda, que no ha sido poca, y por algún que otro café que creo que aun te debo. Espero que la próxima vez no tarde dos años en contarte algo que, por supuesto, ya sabias. XD

A Sergio, empezamos de rebote, como si fuéramos pelotas de carbono fragmentándose al colisionar con proyectiles cargados y acabamos por el canal más favorable, tu por un lado, estable y mínima energía, y yo con la carga y a toda mecha, jajaj. Gracias por todas tus ideas y proyectos que espero que hagamos juntos, por todos esos cafés y por preguntar más que nadie.

A todos mis compañeros y amigos, Ana, Belén (donde quiera que estés), Ane, Daniele, José, Thiago, Pablito, Lara, Inés, Paula, Alicia, Yang, Felipe, Fran (donde andarás), jefa Díaz, Bea, Marcela, y todos los que han pasado cuyo nombre no consigo acordarme. Gracias por un sin fin de cafeina y por esas mañanas y tardes de risas, agobios y alguna que otra cena.

A mis amigos, Dani, Mary, Ruso, Jorge, Pepe, Ruben, Aurora, Rodri, Eva, ni os imagináis la de veces que os echo de menos. Espero que esta tesis no os haya alejado más de la cuenta y podamos seguir viéndonos y charlando de cosas sin sentido y arreglar el mundo.

Thank you to all of you can not understand the spanish, friends and supporters, Becky

(thanks for the corrections), Pernilla (it was nice be your mate in the office), and all the ESCQ team, Kostas, Bess, Mivsam, Johannes (dagger), Sergio and Helena.

A Urko, ese ser que está ligado a mi vida desde que mis padres decidieron que Goar no fuera hijo único.

Y por supuesto a Pati, Virgi, Borja, Pizqui y Merche. XD gracias por vuestro calor y apoyo. Nunca pensé que habría tanto calor ahí escondido. Sois todos geniales y os quiero mucho.

Por último, me gustaría agradecerse a Elena Mondejar, mi profesora de Química. Espero que estés contenta.

Preface

In order to fulfil the requirement for the European Doctorate, the present manuscript should have some parts written in one european language different from spanish, my choice was english.

So, every chapter or section which are written, in the index, with *italic* letters are in english. This parts are:

- The introduction of the thesis
- The introduction and the conclusions of every chapter of results part.
- The general conclusions

I have also include every publication right after the chapter to which corresponds, to make this thesis easy to read.

Thanks,

Goar

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Lantánidos divalentes pesados en sólidos	1
1.2. Objetivos generales de la tesis	4
1.3. Estructura de la tesis	4
1.4. <i>Heavy divalent lanthanides in solids</i>	6
1.5. <i>General aims of the thesis</i>	8
1.6. <i>Organization of the thesis</i>	8
 I Método	 11
2. Introducción	13
3. Métodos Multiconfiguracionales	17
3.1. Introducción	17
3.2. Aproximación de Born-Oppenheimer y Hartree-Fock	17
3.3. El método de campo autoconsistente multiconfiguracional, MCSCF	19
3.4. Método del campo autoconsistente de espacio activo completo (CASSCF)	26
3.4.1. Estados excitados: métodos CASSI y SA-CASSCF	27
3.5. Teoría de perturbaciones multiconfiguracional a segundo orden (CASPT2)	28
3.5.1. Teoría de perturbaciones	29
3.5.2. Caso multiconfiguracional	30
3.5.3. Estados intrusos y pesos de referencia	33
3.5.4. Método LS-CASPT2	33
3.5.5. Método MS-CASPT2	34
 4. Métodos Relativistas	 37
4.1. Transformación de Lorentz	38
4.2. Mecánica cuántica relativista	39
4.2.1. Ecuación de Dirac	40
4.2.2. Transformación de Foldy-Wouthuysen	42
4.2.3. Transformación de Douglas-Kroll	44
4.2.4. Hamiltonianos multielectrónicos	44
4.2.5. Hamiltonianos relativistas Cowan-Griffin y Wood-Boring	46

5. Correlación dinámica y acoplamiento espín-órbita	49
5.1. Introducción	49
5.2. Operadores de desplazamiento	50
5.3. Criterio de desplazamiento de estados	52
5.4. <i>Energy level shift in two-step spin-orbit coupling ab initio calculations</i> . . .	55
6. Potenciales Modelo <i>Ab Initio</i>	65
6.1. Introducción	65
6.2. Potenciales efectivos de <i>core</i>	65
6.3. Método de los potenciales modelo	67
6.4. Método de AIMP de <i>core</i>	69
6.4.1. Representación de los operadores de <i>core</i>	69
6.4.2. Optimización de la valencia	71
6.4.3. Método de AIMP relativista	71
6.5. Método de AIMP de red	73
6.5.1. Teoría de funciones de grupo	74
6.5.2. La aproximación AIMP: representación de operadores de red (<i>embedding</i>)	76
6.5.3. Potenciales de <i>embedding</i> para la perovskita CsCaBr ₃	78
II Resultados	83
7. CsCaBr₃:Yb²⁺. Transiciones $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$ prohibidas por el espín y posibilitadas por el espín	85
7.1. Introducción	85
7.2. <i>Introduction</i>	87
7.3. Detalles computacionales	89
7.4. Análisis de los resultados sin acoplamiento espín-órbita	91
7.5. Análisis de los resultados con acoplamiento espín-órbita	93
7.6. Conclusiones	100
7.7. <i>Conclusions</i>	101
7.8. <i>Spin-forbidden and spin-enabled $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$ transitions of Yb²⁺ doped CsCaBr₃</i>	102
8. CsCaBr₃:Yb²⁺. Gaps de energía y emisión espontánea múltiple	113
8.1. Introducción	113
8.2. <i>Introduction</i>	114
8.3. Detalles computacionales	116
8.4. Origen de los gaps de energía	116
8.5. Espectro de absorción	123
8.6. Espectro de emisión espontánea	125
8.7. Comparación con datos experimentales	127
8.8. Conclusiones	130
8.9. <i>Conclusions</i>	131
8.10. <i>Energy gaps in the $4f^{13}5d^1$ manifold and multiple spontaneous emissions in Yb²⁺ doped CsCaBr₃</i>	132

9. CsCaBr₃:Yb²⁺. Desestabilización de los estados 4f¹³6s¹ en el sólido	143
9.1. Introducción	143
9.2. <i>Introduction</i>	144
9.3. Detalles computacionales	145
9.4. Desestabilización de los estados excitados 4f ¹³ 6s ¹ del Yb ²⁺ de la fase gas al CsCaBr ₃ sólido	146
9.5. Análisis de la desestabilización	147
9.6. Conclusiones	152
9.7. <i>Conclusions</i>	153
9.8. <i>Energy shift of 4f¹³6s¹ excited states of Yb²⁺ from gas phase to the CsCaBr₃ solid</i>	154
10. SrCl₂:Yb²⁺. Estados locales y excitones atrapados en la impureza	175
10.1. Introducción	175
10.2. <i>Introduction</i>	178
10.3. Detalles computacionales	180
10.4. Interacciones de enlace básicas: cálculos CASSCF	183
10.4.1. Deslocalización hacia los Sr segundos vecinos	187
10.4.2. Deslocalización hacia los intersticios	188
10.4.3. Fuga de carga fuera de los límites del cluster YbCl ₈	189
10.5. Correlación dinámica: Cálculos MS-CASPT2	192
10.6. Acoplamiento espín-órbita: Estructura electrónica de los estados excitados	194
10.7. Conclusiones	201
10.8. <i>Conclusions</i>	203
10.9. <i>Yb²⁺ doped SrCl₂: Electronic structure of impurity states and impurity-trapped excitons</i>	204
11. SrCl₂:Yb²⁺. Espectros electrónicos	243
11.1. Introducción	243
11.2. <i>Introduction</i>	244
11.3. Estructura electrónica de los estados excitados	245
11.4. Espectro de absorción	246
11.4.1. Niveles de energía más bajos. Precisión de los cálculos	246
11.4.2. Espectro de absorción del estado fundamental	250
11.4.3. Espectro de absorción de estados excitados	258
11.5. Espectro de emisión	259
11.5.1. Bandas de menor energía	259
11.5.2. Emisión desde los niveles de mayor energía	260
11.6. Conclusiones	263
11.7. <i>Conclusions</i>	265
11.8. <i>Yb²⁺ doped SrCl₂: Electronic spectra of Yb²⁺ doped SrCl₂</i>	267
12. Conclusiones Generales	299
12.1. Conclusiones	299
12.2. <i>Conclusions</i>	301
A. Cálculo de las fuerzas de oscilador y del tiempo de vida media de emisión espontánea	305

B. Aproximación semiclásica dependiente del tiempo de Heller	307
III Bibliografía	309

Tablas

7.1. Constantes espectroscópicas CsCaBr ₃ :Yb ²⁺ de la configuración $4f^{13}5d(t_{2g})^1$	92
7.2. Resultados de los cálculos espín-órbita para la configuración $4f^{13}5d(t_{2g})^1$	94
7.3. Resultados de los cálculos SO-CI donde la energía del estado $1\ ^3T_{1u}$ ha sido desplazada respecto a su valor actual en el hamiltoniano sfss SO	97
8.1. Constantes espectroscópicas de CsCaBr ₃ :Yb ²⁺ para las configuraciones $4f^{13}5d(t_{2g})^1$, $4f^{13}5d(e_g)^1$ y $4f^{13}5s^1$	117
8.2. Resultados de los cálculos espín-órbita para el CsCaBr ₃ :(YbBr ₆) ⁴⁻ . Incluyendo todas las configuraciones	120
8.3. Datos de los niveles potencialmente emisores y características de las bandas de emisión correspondientes	126
9.1. Energías de transición desde el estado fundamental $4f^{14} - ^1S_g$ $J = 0$ a los estados excitados $4f^{13}6s^1$ del Yb ²⁺ en fase gas.	146
10.1. Constantes espectroscópicas del cluster (YbCl ₈) ⁶⁻ , a nivel independiente del espín.	185
10.2. Efectos de la extensión de la base del cluster (YbCl ₈) ⁶⁻	188
10.3. Resultados de los cálculos espín-órbita para el SrCl ₂ :Yb ²⁺	195
10.4. Análisis de los estados $5\ A_{1u}$, $6\ A_{1u}$, y $7\ A_{1u}$	200
11.1. Niveles de energía de las configuraciones $4f^{14}$ y $4f^{13}(7/2)5d(e_g)$ para el SrCl ₂ :Yb ²⁺	248
11.2. Energías teóricas y experimentales y fuerzas de oscilador de absorción de los niveles $i\ T_{1u}$ con respecto al $1\ T_{1u}$.	251
11.3. Análisis de las funciones de onda espín-órbita de los estados $13T_{1u}$, $14T_{1u}$, y $17T_{1u}$ a diferentes distancias Yb-Cl	255
11.4. Datos de los niveles potencialmente emisores tras excitación a altas energías	261

Figuras

1.1.	Tabla periódica de los elementos	2
1.2.	Periodic table of the elements	7
2.1.	Efecto de la correlación electrónica	14
2.2.	Efectos relativistas: acoplamiento espín-órbita	15
2.3.	Efecto del entorno cristalino	16
5.1.	Representación esquemática de la técnica de desplazamiento de estados independientes del espín	50
5.2.	Curvas de energía potencial en para dos estados con cruces evitados en diferentes espacios	53
5.3.	54
6.1.	Celda unidad de la perovskita CsCaBr ₃ dopada con impurezas Yb ²⁺	79
7.1.	Curvas de energía potencial de la configuración $4f^{13}5d(t_{2g})^1$	93
7.2.	Espectro de absorción teórico del CsCaBr ₃ :(YbBr ₆) ⁴⁻ para los estados excitados más bajos	96
7.3.	Variación de las diferencias de energías verticales relativas al 1 T_{2u}	98
7.4.	Representación esquemática de la naturaleza de las transiciones y estados en CsCaBr ₃ :Yb ²⁺	99
8.1.	Curvas de energía potencial CASSCF y MS-CASPT2, para las configuraciones $4f^{13}5d(t_{2g})^1$, $4f^{13}5d(e_g)^1$ y $4f^{13}5s^1$	119
8.2.	Superficies de energía potencial MS-CASPT2 Y SO-CI del Yb ²⁺ dopado en CsCaBr ₃	122
8.3.	Espectro de absorción teórico completo del CsCaBr ₃ :(YbBr ₆) ⁴⁻ incluyendo los 14 orígenes más intensos	123
8.4.	Bandas más bajas del espectro de emisión calculado del CsCaBr ₃ :Yb ²⁺ . .	127
8.5.	Espectro de emisión experimental del CsCaBr ₃ :Yb ²⁺¹⁶	128
9.1.	Superficies de energía potencial del estado fundamental $4f^{14-1}A_{1g}$ y el estado excitado $4f^{14}6s^1-^3A_{2u}$ del cluster (YbBr ₆) ⁴⁻ en el vacío, embebido en el cristal CsCaBr ₃ y el estado fundamental del cluster (YbBr ₆) ³⁻ $4f^{13-2}T_{1u}$ en el vacío	148
9.2.	Representación de la densidad electrónica para el orbital 6s en el ion libre Yb ²⁺ , cluster (YbBr ₆) ⁴⁻ en el vacío y embebido en la red CsCaBr ₃	150

10.1. Representación parcial del cristal que rodea a la impureza Yb^{2+} sustituida en SrCl_2	182
10.2. Curvas numéricas de energía potencial del $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$. Estados $^1T_{1u}$ y T_{1u} .	184
10.3. Efectos de la extensión de la base del cluster $(\text{YbCl}_8)^{6-}$	189
10.4. Orbitales naturales atómicos correspondientes al $\text{YbCl}_8:\text{Yb}^{2+}$	191
10.5. Curvas numéricas de energía potencial de los estados excitados del $\text{SrCl}_2:(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$. Separación por simetrías.	198
11.1. Curvas numéricas de energía potencial para el modo vibracional de respiración del $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$	245
11.2. Bandas más bajas de los espectros de absorción del $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$	250
11.3. Espectro de absorción teórico del $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$	253

Capítulo 1

Introducción

1.1. Lantánidos divalentes pesados en sólidos

La química de los lantánidos ha crecido enormemente desde su primera aparición en la Royal Society en 1887.^{1,2} La serie de los lantánidos (del griego *Lanthaneien*, *los que están ocultos*) está compuesta por catorce elementos que son llamados desde entonces *tierras raras*. Aunque su rareza no radica en su escasez, dado que elementos como el tulio o el cerio son más abundantes que el arsénico, mercurio o estaño, sino en la dificultad que entraña la obtención de estos elementos en estado puro.^{3,4}

Las propiedades luminiscentes de los lantánidos los convierten en elementos muy interesantes tanto para estudios básicos como a nivel tecnológico.⁵ En la actualidad, existen numerosos campos de investigación de iones lantánidos que explotan, entre otras características, a) su capacidad para producir complejos para ensayos biológicos⁶ y aplicaciones médicas como agentes de contraste en imágenes de resonancias magnéticas (MRI),^{7,8} b) la habilidad de estos elementos para producir materiales electroluminiscentes para diodos emisores de luz orgánicos (LED) y fibras ópticas para telecomunicaciones,⁹ c) sus aplicaciones en el campo de la iluminación para el diseño de lámparas fosforescentes.¹⁰

De entre todos los campos que abarcan el estudio de lantánidos, los sólidos dopados con iones lantánidos destacan por su utilización en la iluminación. Por una parte, se usan en dispositivos de iluminación de estado sólido (SSL),¹¹ de los que está previsto que sustituyan completamente a la iluminación convencional en los EE.UU. en 2025. Estos dispositivos se caracterizan por su larga vida útil y su enorme ahorro energético, debido a que la conversión energética en luz en estos materiales es muy eficiente y por tanto la cantidad de energía que se desprende en forma de calor es menor.

Por otra parte, ante su potencial como emisores multifotónicos en el visible tras excitación en el ultravioleta de vacío, se han postulado como ingredientes esenciales de las lámparas fluorescentes por descarga de Xe, de mucha mayor eficacia energética que las convencionales y, sobre todo, libres de Hg. Esto permite diseñar lámparas ecológicas que sustituyan a las convencionales, evitando los residuos de mercurio. Ante estas perspectivas, la investigación sobre nuevos materiales fosforescentes útiles en dispositivos SSL y

permiten excitaciones a estados electrónicos más altos poniendo al alcance la espectroscopia de nuevos estados excitados como los estados $4f^{N-1}6s$ con interesantes propiedades. En especial, los lantánidos pesados divalentes pueden presentar propiedades luminiscentes muy interesantes, como aumentadores de frecuencia (*upconversion*)^{17,18} y emisiones espontáneas múltiples,¹⁹ lo que permite diseñar materiales que puedan ser usados como fuentes de bombeo, iluminación en estado sólido y en dispositivos de imagen.

En los años sesenta y setenta hubo un gran interés en el estudio de lantánidos divalentes pesados.^{20,21} Una revisión de estos estudios puede encontrarse en el trabajo de Rubio²² y más recientemente en el de Pan *et al.*²³ Sin embargo, este interés quedó en suspenso durante un periodo de tiempo hasta que a principios de esta década ha habido un resurgimiento por el estudio de estos iones²³ debido, en gran medida, al desarrollo de nuevas técnicas experimentales capaces de sintetizar y estabilizar estos iones.^{17-19,23}

Los lantánidos divalentes pesados presentan unas propiedades muy interesantes que invitan al estudio tanto básico como aplicado. Los espectros de los lantánidos divalentes pesados (así como también la serie isoelectrónica trivalente) presentan un patrón de bandas que no está completamente entendido. Los espectros de emisión muestran, en la zona de bajas energías, dos bandas características. La primera de ellas, que corresponde a la de menor energía, es una banda prohibida y de emisión lenta, que no se observa en el espectro de absorción pero sí en los de emisión y excitación. La segunda de las bandas, la de mayor energía, es una banda permitida y de emisión rápida. Se desconoce con exactitud cuál es la naturaleza de estas dos bandas, así como la de los estados excitados que dan estas emisiones.^{16,23}

Por último, otra característica de los lantánidos divalentes pesados, es que, debido a la gran cantidad de estados excitados que tienen (producto del número de electrones en su capa f), pueden presentar estados excitados metaestables que puedan dar emisiones espontáneas múltiples.¹⁹ Este tipo de perfil electrónico de los lantánidos divalentes pesados, abre la puerta a la investigación de materiales que involucren procesos de multiemisión como cortadores cuánticos o aumentadores de frecuencia.¹⁷

El estudio de los Ln^{2+} pesados es un reto no sólo para el trabajo experimental sino también para el teórico. Estos iones plantean unos requerimientos metodológicos muy concretos para poder estudiarlos desde los primeros principios (*ab initio*). Son iones que contienen una gran cantidad de estados excitados lo que plantea ciertos problemas, bien sea a nivel de metodológico, exigiendo el uso de método capaces de trabajar con centenares de estados excitados y que describan con precisión la correlación electrónica, bien en el plano computacional, dado que el tamaño de los cálculos es muy grande es necesario buscar un método cuyo compromiso entre la calidad y el tiempo de cálculo sea lo mejor posible.

Además, estos iones son elementos pesados lo que nos obliga a incluir efectos relativistas. Esto es un problema añadido que plantea un nuevo reto, incluir la correlación electrónica y los efectos relativistas en un mismo tratamiento teórico de manera simultánea.

Por último, la estructura electrónica de los lantánidos dopados en sólidos es sensible al cristal en que se encuentran como impurezas, así que exige un esfuerzo extra tratar

de describir el sólido cristalino de tal modo que se incluyan todos los efectos del entorno posibles. Los métodos que se elijan tienen que ser capaces de modelizar el sólido, incluir todos los efectos y la correlación electrónica, haciendo posible el estudio de los estados excitados de los Ln^{2+} pesados y ser computacionalmente viables tanto en recursos como en tiempo.

1.2. Objetivos generales de la tesis

El objetivo fundamental de esta tesis es el estudio teórico de la estructura electrónica y espectroscopia de iones lantánidos divalente pesados dopados en sólidos iónicos, utilizando como modelos de los mismos el ion divalente Yb^{2+} dopado en dos cristales iónicos, CsCaBr_3 y SrCl_2 .

El estado fundamental del Yb^{2+} pertenece a la configuración $4f^{14}$ por lo que es una capa cerrada, $S=0$; esto hace que no existan transiciones $4f-4f$, lo que hace que toda la espectroscopía que involucre a este ion será debida, en principio, exclusivamente a transiciones $4f-5d$ y $4f-6s$.

Estas transiciones dependen drásticamente del entorno cristalino al que se ve sometido el ion, por lo que lo estudiaremos dopado en diversos cristales para obtener datos en diferentes situaciones y evaluar los efectos del entorno sobre las propiedades electrónicas del Yb^{2+} .

Con esta elección de ion y cristales, nos centraremos en el estudio básico de la estructura electrónica del estado fundamental y de los estados excitados, en las configuraciones $4f^{14}$, $4f^{13}5d^1$ y $4f^{13}6s^1$, así como de sus propiedades electrónicas y espectroscópicas, intentando abordar las propiedades espectroscópicas descritas brevemente en esta introducción desde el punto de vista y con los métodos de la química cuántica del estado sólido.

1.3. Estructura de la tesis

Este trabajo está organizado del siguiente modo.

En la primera parte pondremos en contexto los métodos de la química cuántica que utilizamos en los cálculos del Yb^{2+} embebido en diferentes cristales. Para comenzar describimos los métodos basados en la función de onda y los métodos perturbativos que nos permiten abordar el problema de la correlación electrónica, tanto estática como dinámica. A continuación presentamos los métodos relativistas, así como las opciones metodológicas que nos permiten tratar sistemas como los lantánidos de un modo razonable. Dada la dificultad de tratar simultáneamente la correlación dinámica y los efectos de acoplamiento espín-órbita, en la siguiente sección, presentamos la opción que hemos usado para solucionar este problema, incluyendo una corrección al método descubierta a partir de nuestros cálculos. Para finalizar la parte de la metodología, explicamos los métodos de

cluster embebido que permiten modelizar el sólido e incluir sus efectos en los cálculos *ab initio* que llevamos a cabo en esta tesis.

En la segunda parte, donde presentamos los resultados de la tesis, nos centramos en contestar las preguntas surgidas sobre los lantánidos divalentes pesados, tomando como ejemplo el Yb^{2+} dopado en dos redes cristalinas, y analizando los siguientes aspectos:

CsCaBr₃

- Estudiamos la naturaleza de alto y bajo espín de los estados más bajos de la configuración $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ del Yb^{2+} y relacionamos esta naturaleza con las características de las dos bandas más bajas del espectro de emisión, ya sean prohibidas o permitidas, intentando describir la estructura electrónica detalladamente.
- Analizamos la estructura electrónica de los estados excitados de las configuraciones $4f^{13}5d^1$ y $4f^{13}6s^1$ incluyendo los efectos de la correlación electrónica y del acoplamiento espín-órbita. A partir de estos resultados, estudiamos el origen de los gaps de energía que hay entre los estados excitados y que pueden dar lugar a la aparición estados metaestables que den origen a emisiones espontáneas múltiples.
- Como último punto en esta red, analizamos los cambios en energía que sufren los niveles $4f^{13}6s^1$ desde el ion libre Yb^{2+} pasando por el cluster $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ en fase gas hasta llegar al cluster embebido en el sólido, investigando cuáles son los efectos responsables de la fuerte desestabilización de estos estados en el sólido.

SrCl₂

- Estudiamos los estados excitados del Yb^{2+} dopado en SrCl_2 , analizando en detalle los estados locales de la impureza y aquellos que son denominados excitones atrapados por impurezas cuya presencia en el espectro de niveles no es previsible. Llevamos a cabo un exhaustivo examen de los efectos del tamaño de base y del cluster y como éstos afectan a los estados deslocalizados, así como el efecto de la correlación electrónica, el acoplamiento espín-órbita y el entorno cristalino sobre todo el conjunto de estados excitados.
- Como última parte de los resultados, calculamos y analizamos en detalle los espectros de absorción y de emisión del $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$. Realizamos una reasignación y reinterpretación de las bandas del espectro de absorción, comparando los resultados teóricos obtenidos con los datos experimentales disponibles. Nuestros estudios revelan cuál es el papel de los estados excitados inesperados en la espectroscopia de este material. Además, estudiamos el espectro de emisión y realizamos predicciones sobre las posibles emisiones múltiples existentes en este material que pudieran ayudar y complementar futuros experimentos en esta u otras redes dopadas con Yb^{2+} .

1.4. *Heavy divalent lanthanides in solids*

The chemistry on lanthanides has been increase since its first show in 1887 in The Royal Society.^{1,2} The lanthanide series (from Greek *Lanthaneien meaning lying hidden*) consist of fourteen elements which are called *rare earths*. This rarity is not in terms of scarcity, in fact lanthanides like thulium or cerium are more abundant than arsenium, mercury or tin, but rather it refers to the difficulties in finding the pure elements.^{3,4}

The luminescent properties of the lanthanides make them very interesting for both basic studies and technological applications.⁵ Nowadays, there are several research fields exploiting: a) their capacity to produce complexes and therefore be used in biological assays⁶ and medical applications as contrast agent in magnetic resonance imaging (MRI),^{7,8} b) the ability of these elements doping electroluminescent materials for organic light-emitting diodes (LED) and optic fibres in telecommunications,⁹ c) their applications in the field of lighting, for designing phosphorescent lamps.¹⁰

Amongst these application fields in which lanthanides are involved, solids doped with this ions stand out because their use in lighting. On one hand, they are use in solid state lighting (SSL)¹¹ which it is expected to substitute all the conventional lighting in USA by 2025. Their efficient energy conversion into light, which reduces the amount of heat emitted, offers huge energy savings and longer life span over conventional lights.

On the other hand, these materials are potential multiphotonic emitters in the visible range after excitation into the vacuum UV. Therefore, they could be the essential ingredients in the fluorescent lamps by Xe discharge, which are more efficient than conventional lamps, and more importantly, mercury-free. New ecological lamps avoiding mercury and its residues are sought after. The development of new phosphorescent materials for SSL devices and fluorescent lamps by Xe discharge are expected to gain increasing interest in the next decade.

The interest in the lanthanides-doped materials has been growing due to the development of new synthesis techniques and new understanding how to stabilize the ions which facilitate design of new materials of variety interests. As a result, the understanding of their electronic structure, in particular, in the $4f^N$ states of trivalent ions (Ln^{3+}) has grown, which has lead scientific community to afford new challenges in this field such as access to high energy electronic states and the study of less stable oxidation states.

With some exception, III is the most stable oxidation state, so there are several experimental and theoretical studies about $4f^{N-1}5d^1$ states. Those studies represent a huge effort because the $4f^{N-1}5d^1$ states lay at high energies, in the vacuum UV. Some examples include the systematic study of $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ transitions in light lanthanides¹² ($N < 7$) and heavy lanthanides^{13,14} ($N > 7$) within different hosts.

The impact of these studies on trivalent lanthanides¹⁵ is that experimental techniques which stabilize other oxidation states under special conditions during long periods, have been developed and the study of the $4f^{N-1}5d^1$ states of the isoelectronic series of divalent lanthanides have been made possible (Ln^{2+}).

1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

Figure 1.2: Periodic table of the elements

One of the experimental challenges in the studies with Ln^{2+} ions stems from the difficulty in stabilizing II oxidation state compared to III. The synthesis of this material has been carried out under strict conditions of inert atmosphere and subsequent storage in a sealed vacuum capsules.¹⁶ However, Ln^{2+} ions present a good advantage over Ln^{3+} ions; the $4f^{N-1}5d^1$ excited states lay at much lower energy, on the near-infrared, visible and near-UV, and therefore, they are more accessible, allowing the absorption photons and providing the access to a new and interesting spectroscopy of higher energy states such as $4f^{N-1}6s^1$ state which has interesting properties. In particular, heavy divalent lanthanides may present, in some cases, luminescent properties like upconversion^{17,18} and multiple spontaneous emissions,¹⁹ which offers the possibility to synthesize material which can be used as pump sources, solid-state lighting and imaging devices.

In the 1960's and 1970's, there was an interest in studying heavy divalent lanthanides.^{20,21} A review of these studies can be found in Rubio's works²² and more recently in Pan *et al.*²³ However, this interest was stalled until 2000's when there was an upsurge on the study of these ions²³ due to the development of new techniques which are able to synthesize and handle them.^{17-19,23}

Heavy divalent lanthanides present a very interesting properties which invite basic and application studies. The features of the spectra of heavy divalent lanthanides (and also the isoelectronic serie of trivalents) is not completely understood. Emission spectra show, in the lowest energy part, two characteristic bands. The first one, higher energy band, is a forbidden band and with slow emission, which it is not observed in the absorption spectrum but only in emission and excitation spectra. The second one, is an allowed band with fast emission. The nature of these bands and also the excited states which give such emissions are still unknown..^{16,23}

Another characteristic of the heavy divalent lanthanides is that, due to the huge amounts of excited states that they present, metastable excited state may appear and

therefore there can be multiple spontaneous emissions.¹⁹ This electronic profile of these ions facilitates the research of new materials involving multi-emission processes like quantum cutters or upconversion.¹⁷ The study of heavy Ln^{2+} is a challenge not only from the experimental point of view but also theoretical one. These ions need a methodological requests in order to study them from first principles (*ab initio*). They contain a huge amounts of excited states which arise several problems. On one hand, they demand methods which can handle hundreds of excited states and which describe with precision the electronic correlation, as well. On the other hand, due to the size of the calculations, we need to find out a method which has a good compromise between quality and timing.

Besides, these heavy elements ask for relativistic effects. This is another problem which arises a new challenge, as well: the treatment of electronic correlation and relativistic effects simultaneously.

Finally, the electronic structure of lanthanides doped in solid is quite sensible to the environment effects, so they also demand an effort in order to model the crystal in which these ions are included. So, the choice of the method is governed by the ions demands: solid modeling, electronic correlation, relativistic effects, huge amount of excited states and perform all the calculations in a reasonable timing.

1.5. *General aims of the thesis*

The main objective of the present thesis is the theoretical study of the electronic structure and spectroscopy of the heavy divalent lanthanides doped in ionic solids, using as a model Yb^{2+} -doped CsCaBr_3 and SrCl_2 .

The Yb^{2+} ground state belongs to $4f^{14}$ manifold, therefore a closed shell, $S=0$; this means that there is not $4f$ - $4f$ transition. All the spectroscopy therefore arises from the $4f$ - $5d$ and $4f$ - $6s$ transitions.

In order to evaluate the environmental effects on the electronic properties of Yb^{2+} , we study the ion doped in different hosts.

Using this choice, we are going to focus on the basic study of electronic structure of ground and excited states, $4f^{14}$, $4f^{13}5d^1$, and $4f^{13}6s^1$ manifolds, and electronic and spectroscopic properties, in an effort to understand the spectroscopy of these materials from a quantum chemistry point of view.

1.6. *Organization of the thesis*

The present thesis has been organized as follows:

In the first part we review the methods of the quantum chemistry we used to carry out the embedded Yb^{2+} calculations in different hosts. First, we describe the wavefunction

based methods and perturbation methods which allow us to deal with electronic correlation, both dynamic and non-dynamic. Afterwards, we describe how relativistic effects are accounted for. We directly address the difficulty in treating both electronic correlation and spin-orbit coupling at the same time, providing a modification of current method which solves this problems. Finally, we explain the embedded cluster method which allows us to model the solid and include all the host effects.

The second part of the thesis presents the results generated from the methodology developed in part I and explores the questions that arise about heavy divalent lanthanides, using Yb^{2+} doped in two different lattice as an example. These include the following research topics:

CsCaBr₃

- We study the high-spin and low-spin nature of the lowest energy states of the $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ manifold, performing a relationship between the spin parentage of this states and the nature of lowest bands observed in the emission spectrum. We try to evaluate the spin-forbidden and spin-allowed transition bands and describe in detail the electronic structure.
- We analyse the electronic structure of the excited states of the $4f^{13}5d^1$ and $4f^{13}6s^1$ manifolds, including dynamic correlation and spin-orbit coupling effects. Using these results, we study the origin of the energy gaps between manifolds and how these gaps may lead to metastable states which can be involved in multiple spontaneous emission.
- Finally we analyze the energy shifts of the $4f^{13}6s^1$ states in Yb^{2+} free ion, $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ cluster *in vacuo*, and in the embedded cluster in CsCaBr_3 solid, inferring what effects are responsible of those energy shifts.

SrCl₂

- We study the $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$ excited states, analysing the local impurity states and those which are called impurity-trapped excitons. We discuss in detail the basis and cluster enlargement effects and how those affect to the delocalized states. Moreover, we discuss the electronic correlation, spin-orbit coupling and environment effects over the local excited states and impurity-trapped excitons.
- Finally, we obtain and analyse the absorption and emission spectra of $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$. We perform a new reassignment and reinterpretation of the absorption bands carrying out a comparison between theoretical results and the experimental data available. Our study reveals the impact of the unexpected excited states on the spectral features in this material. Moreover, we analyse the emission spectrum and we make some predictions about the possible multiple spontaneous emissions which can help and complement future experimental works.

Parte I

Método

Capítulo 2

Introducción

El objetivo principal de esta tesis es el estudio de la estructura electrónica y los espectros de los lantánidos pesados divalentes dopados en sólidos, usando como modelo el Yb^{2+} sustituido como impureza en los cristales iónicos CsCaBr_3 y SrCl_2 .

Abordar el estudio teórico de un sistema de estas características exige una serie de requisitos metodológicos que hay que cumplir, que están determinados por el tipo de impureza, el entorno en el que se encuentra y por los objetivos de estudio y las propiedades que se van a estudiar. Así pues, los métodos químico cuánticos que elegimos nos tienen que permitir describir con precisión suficiente y analizar las características de los estados, tanto fundamental como excitados, del Yb^{2+} embebido en el sólido iónico. Debemos escoger uno o varios métodos que nos permitan representar al mismo tiempo el sólido que rodea a la impureza, los estados excitados de la impureza incluyendo todos los efectos de correlación electrónica en los mismos y que incluyan efectos relativistas para los elementos pesados. Además, estos métodos deben tener una calidad y precisión suficientes que nos permitan obtener resultados comparables con los experimentos con la máxima confianza posible y cuyo coste computacional sea razonable.

Correlación electrónica y estados excitados

Dado que vamos a centrarnos en el estudio de un lantánido pesado, Yb^{2+} , necesitamos un método que sea capaz de manejar centenares de estados excitados de capa abierta al mismo tiempo que describe con la misma precisión el estado fundamental. Para ello, se requiere que la correlación, tanto dinámica como estática, esté muy bien descrita ya que es un factor muy importante en el estudio de la estructura electrónica y las transiciones energéticas (ver Figura 2.1) entre el estado fundamental y los estados excitados.

Los métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)²⁴⁻²⁶ son capaces de describir la correlación electrónica en el estado fundamental con gran precisión y su relación entre la calidad y el coste computacional muy buena. Una alternativa para el estudio de los estados excitados usando DFT es TDDFT (*Time-dependent DFT*),²⁷ que se ha convertido en los últimos años en una aproximación muy extendida y ampliamente usada. Sin embargo el carácter de capa abierta de los todos los estados excitados limita

el uso de los métodos basados en una sola configuración. Por lo tanto, la correlación electrónica debe incluirse, no a partir de una función de onda monoconfiguracional sino a través de una función de onda multiconfiguracional.

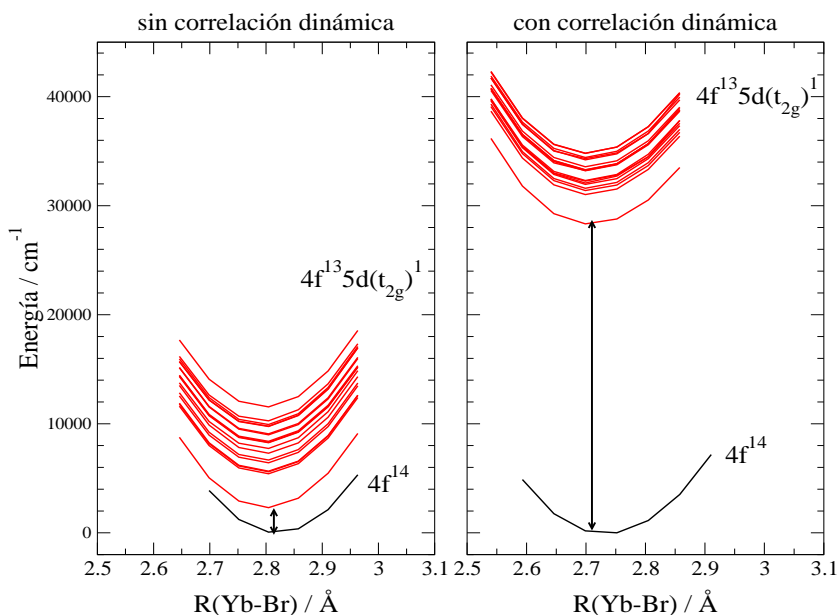


Figura 2.1: Efectos de la correlación electrónica en el Yb^{2+} dopado en CsCaBr_3

La naturaleza multiconfiguracional de los estados excitados de los lantánidos^{28,29}, así como el gran número de estados excitados que hay que incluir en el cálculo, hace que nuestra elección sean métodos de la química cuántica basados en funciones de onda multireferentes. Para tratar el problema de la correlación electrónica utilizamos un método de teoría de perturbaciones a segundo orden basado en la función de onda multireferente, con objeto de incluir la correlación dinámica tanto en los estados excitados como en el fundamental. Los métodos que nos permiten estos tratamientos los exponemos en la Sección 3.

Efectos relativistas

Otro de los puntos imprescindibles a la hora de estudiar lantánidos, es el tratamiento de los efectos relativistas, sin los cuales la descripción completa de la espectroscopia del ion no sería posible (ver Figura 2.2). Podemos clasificar los efectos relativistas en dos tipos: los relativistas escalares (o independientes del espín) y los relativistas espín-órbita. Los métodos de cuatro componentes como el método de Dirac-Hartree-Fock (DHF)³⁰⁻³⁴ permiten tratar estos efectos de una manera precisa dado que resuelven la ecuación de Dirac sin hacer aproximaciones, obteniendo las soluciones de cuatro componentes. Sin embargo, el carácter multiconfiguracional de los estados excitado y el gran número de ellos hace inviable el uso de estos métodos de cuatro componentes.

Una solución para abordar estos problemas es el uso de técnicas que nos permitan desacoplar las ecuaciones de Dirac de cuatro componentes en dos conjuntos de ecuaciones

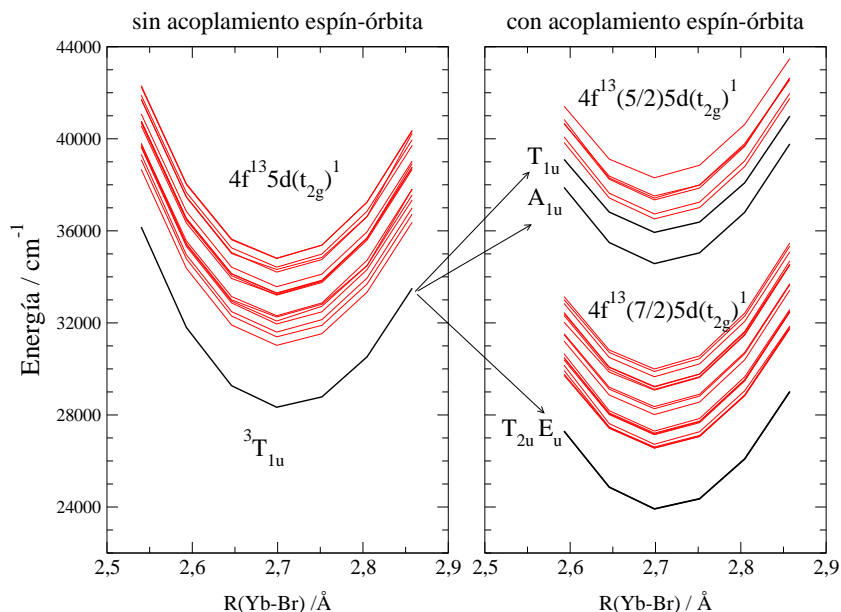


Figura 2.2: Efectos relativistas: desdoblamientos y acoplamiento espín-órbita en Yb^{2+} dopado en CsCaBr_3

con dos soluciones independientes cada una y nos centrarse en la resolución de dos de las componentes (las llamadas componentes negativas o grandes).^{35–39} De entre todas estas técnicas, hemos elegido utilizar métodos de valencia⁴⁰ que nos permiten incluir los efectos relativistas escalares y de espín-órbita. La descripción de de los métodos relativistas se encuentra en la Sección 4.

Además, existe un problema añadido a la hora de tratar simultáneamente la correlación electrónica y el acoplamiento espín-órbita. Esto es debido a que, como comentamos anteriormente, el espacio de configuraciones que utilizamos es muy grande y limita el cálculo de ambos efectos al mismo tiempo cuando se pierde la simetría de espín. Una opción viable es el uso de un método de dos componentes en dos pasos, donde realizamos el cálculo de la correlación electrónica en un espacio de configuraciones y el cálculo del acoplamiento espín-órbita en otro espacio más reducido conectando ambos efectos a través de la técnica de *desplazamiento de estados independientes del espín*. En esta tesis, hemos contribuido a la mejora de la aplicación de esta técnica, se explica en la Sección 5.

Modelización del entorno cristalino

Existen numerosos métodos para describir sólidos, como por ejemplo, los modelos con condiciones de contorno periódicas,^{41,42} que en el caso que contengan impurezas exigen el uso de superceldas,⁴³ combinados con DFT.⁴⁴ Estos modelos permiten el cálculo de diferentes propiedades, tanto del sólido perfecto⁴⁴ como de la impureza.

Al introducir la impureza, Ln^{2+} , en el cristal hay una distorsión local y una pérdida de la simetría translacional. Más interesante aún, los niveles de energía del lantánido se multiplican y se modifican profundamente (ver este último efecto en la Figura 2.3)

por efecto del entorno dando lugar a numerosos estados excitados que, generalmente, se localizan en las proximidades de la impureza y dan señales de absorción y emisión en zonas del espectro en las que el cristal perfecto es transparente.

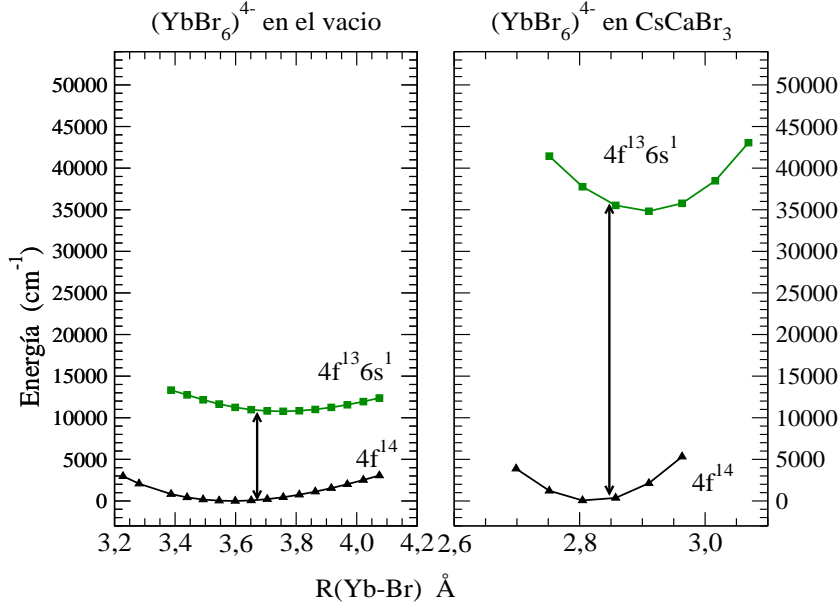


Figura 2.3: Efecto del entorno cristalino sobre los estados excitados $4f^{13}6s^1$ del $CsCaBr_3:Yb^{2+}$

Estas características (la distorsión local, los estados excitados locales) justifican la aproximación de *embedded cluster*, en la que el esfuerzo metodológico se concentra en la impureza y sus vecinos más próximos mientras que el entorno recibe un tratamiento mecánico cuántico más bajo. Esto nos permite describir los iones del sólido, aquellos que no se encuentran entre los vecinos más cercanos a la impureza, mediante potenciales efectivos, AIMP de *embedding*.⁴⁵ En la Sección 6 describimos esta aproximación.

Capítulo 3

Métodos Multiconfiguracionales

3.1. Introducción

Dentro de la aproximación de *embedded cluster* que elegimos para el tratamiento de impurezas sustituidas en sólidos, pasaremos a describir aquellos métodos que nos darán acceso a la estructura electrónica cluster, parte del cristal que contiene a nuestra impureza y que vamos a estudiar con mayor precisión metodológica, "fundados" los efectos del entorno cristalino recogidos por los operadores efectivos de *embedding* que son añadidos al hamiltoniano electrónico del cluster tal y como se describe en la Sección 6

De entre todos los métodos disponibles y basándonos en los estudios anteriores en nuestro grupo, hemos seleccionado los métodos de función de onda multiconfiguracionales que nos permiten el estudio, tanto del estado fundamental como de los estados excitados. La organización de este capítulo será la siguiente: primero, describiremos la aproximación e Born-Oppenheimer y el método de Hartree-Fock. A continuación explicaremos los métodos multiconfiguracionales SCF. Dentro de estos métodos, explicaremos el método del campo autoconsistente de espacio activo completo CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*),⁴⁶⁻⁴⁸ que nos permitirá incluir la correlación no dinámica. Por último, veremos los métodos perturbativos de segundo orden basado en una función de onda multiconfiguracional, CASPT2,^{49,50} y en especial el MS-CASPT2 con la que incluiremos la correlación dinámica.

3.2. Aproximación de Born-Oppenheimer y Hartree-Fock

Como punto de partida, usaremos la ecuación molecular independiente del tiempo de Schrödinger:⁵¹

$$\hat{H}_{mol}\Phi_{mol} = E_{mol}\Phi_{mol} \quad (3.1)$$

donde el operador hamiltoniano presenta la siguiente forma:

$$\hat{H}_{mol}(q, Q) = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M} \hat{\nabla}_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{eZ_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (3.2)$$

Para estudiar la estructura electrónica, suponemos que los movimientos electrónicos y nucleares están desacoplados: *aproximación de Born-Oppenheimer*,⁵² basada en la gran diferencia de masa entre núcleos y electrones, siendo éstos mucho más ligeros y, en consecuencia, mucho más veloces. Así, estudiamos el movimiento electrónico en una molécula con los núcleos fijos en un colectivo de coordenadas. El operador hamiltoniano para el movimiento electrónico es entonces:

$$\hat{H}_{el}(q; Q) = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{eZ_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.3)$$

La energía de repulsión internuclear es una constante que a veces no se incluye en el hamiltoniano. La ecuación de Schrödinger que involucra al hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_{el}(q; Q)\Phi_{el}(q; Q) = E_{el}(Q)\Phi_{el}(q; Q) \quad (3.4)$$

se resuelve para cada configuración nuclear Q , obteniéndose una función electrónica, $\Phi_{el}(q; Q)$, y una energía total, $E_{el,tot}(Q)$, igual a la energía electrónica para cada configuración nuclear más el potencial de repulsión internuclear:

$$E_{el,tot}(Q) = E_{el}(Q) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (3.5)$$

Para resolver la ecuación 3.4 vamos a tomar una función multielectrónica Ψ definida como una combinación lineal de determinantes de Slater, productos antisimetrizados normalizados de orbitales moleculares en una base completa de espínorbitales. Esta función de onda para un electrón, describe tanto la parte espacial como la de espín del mismo.

La *aproximación de Hartree-Fock* consiste en definir la función de onda como un solo determinante de Slater, es decir, truncar la expansión a un único término. La energía Hartree-Fock será la suma de las energías orbitales moleculares más un término extra que corrige la repulsión electrón-electrón.

Para representar los orbitales moleculares se utiliza la aproximación de la Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO),^{53, 54} en la cual se representan los orbitales moleculares como combinaciones lineales de orbitales atómicos centrados en los núcleos de la molécula:

$$\psi_i(r) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu}(r) \quad (3.6)$$

donde $C_{\mu i}$ son los coeficientes de la combinación lineal. La resolución de las ecuaciones de Hartree-Fock depende del tipo de sistema, si el sistema es de capa cerrada usaremos las

ecuaciones de Roothaan-Hall⁵⁴ y se denomina Hartree-Fock Restrungido (RHF) mientras que si es de capa abierta usaremos las ecuaciones de Pople-Nesbet⁵⁵ y se denomina Hartree-Fock No Restrungido (UHF)

Posteriormente, Hartree y Fock propusieron el método del campo autoconsistente, SCF,^{56,57} que permite que las ecuaciones anteriores puedan ser resueltas de forma iterativa.

3.3. El método de campo autoconsistente multiconfiguracional, MCSCF

La solución de la ecuación de Schrödinger (3.4) será exacta si la base de orbitales atómicos es completa y se consideran todos los posibles determinantes que se pueden obtener a partir de todas las posibles ocupaciones de los correspondientes orbitales moleculares. Este tipo de cálculos no son viables y en la práctica la base debe truncarse.

No obstante, si se consideran todas las funciones N-electrónicas posibles dentro de la base finita, se puede resolver la ecuación de valores propios en ese espacio. Este tipo de cálculos se denomina interacción de configuraciones completa (*full configuration interaction*, FCI) y las soluciones obtenidas son las exactas para el espacio generado por la base dada. Los cálculos FCI están muy limitados, dado que el tamaño del cálculo crece mucho en función de la cantidad de configuraciones y por tanto es necesario limitar también el espacio de las funciones multielectrónicas.

La descripción de estados electrónicos excitados requiere de varias configuraciones (determinantes de Slater), por tanto, es lógico estimar que un método químico-cuántico truncado en el espacio N-electrónico que pueda aproximarse a la descripción cuantitativa de situaciones en las que más de una configuración son relevantes, tenga que contemplar la naturaleza multiconfiguracional de la estructura electrónica. Una forma de hacerlo es mediante la aproximación de campo autoconsistente multiconfiguracional⁵⁸ (*multiconfigurational self-consistent field*, MCSCF), incluyendo explícitamente varias configuraciones en el proceso SCF y llevando a cabo la determinación óptima tanto de los coeficientes de la expansión como de los orbitales implicados en la misma. En el caso de tener una única configuración, el proceso MCSCF sería equivalente al método SCF, desarrollado por Hartree y Fock.

En las siguientes secciones vamos a mostrar las técnicas computacionales multiconfiguracionales. Para ello, primero desarrollaremos la expresión de la energía en términos de integrales mono y bielectrónicas para exponer a continuación el método CASSCF. En este método se selecciona el número de configuraciones electrónicas que se van a incluir en la función de onda, de manera que tiene en cuenta de manera eficaz el efecto de la correlación electrónica no dinámica. Para acabar describiremos el método CASPT2, basado en la teoría de perturbaciones multiconfiguracional, que utiliza como función de orden cero la función CASSCF y nos permite incluir la correlación electrónica dinámica.

El proceso de optimización multiconfiguracional es el último paso en el proceso computacional que da lugar a la función MCSCF. En general, el cálculo comienza con la selección

de una base de orbitales atómicos en la cual se expanden los orbitales moleculares. Por tanto, el primer paso computacional es calcular las integrales mono y bielectrónicas, que serán usadas para construir las matrices de Fock, necesarias para poder obtener la expresión de la energía y sus derivadas con respecto a parámetros variacionales.

Operadores de creación y aniquilación

La mayoría de las formulaciones de MCSCF están basadas en el formalismo de la segunda cuantización, sin hacer uso explícito de determinantes, basándose únicamente en las propiedades de unos operadores especiales: operadores de aniquilación y creación.

Se asocia a cada espinorbital $|\phi_i\rangle$, un operador de creación, \hat{a}_i^\dagger , cuya acción sobre un determinante de Slater da lugar a dos posibles situaciones: que el espinorbital ϕ_i no esté ocupado y el operador genere un electrón en dicho orbital,

$$\hat{a}_i^\dagger |\phi_k \dots \phi_l\rangle = |\phi_i \phi_k \dots \phi_l\rangle \quad (3.7)$$

o bien que ϕ_i ya esté ocupado y la acción del operador sobre el espinorbital de lugar a cero para no violar el principio de exclusión.

Definimos el operador de aniquilación, \hat{a}_i , adjunto de \hat{a}_i^\dagger , como:

$$\hat{a}_i |\phi_i \phi_k \dots \phi_l\rangle = |\phi_k \dots \phi_l\rangle \quad (3.8)$$

\hat{a}_i sólo actúa sobre el primer espinorbital en el determinante. Si ϕ_i no estuviese en la primera posición, habría que trasladarlo hasta la misma, mediante un número de permutaciones p entre dos espinorbitales. Como resultado de estas permutaciones el determinante quedará multiplicado por $(-1)^p$.

Los operadores de creación y aniquilación cumplen las siguientes relaciones de anti-conmutación:

$$\begin{aligned} \{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} &= 0 \\ \{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} &= 0 \\ \{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} &= \delta_{ij} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Asumiremos que el hamiltoniano es independiente del espín, de tal manera que podemos definir un nuevo operador producto promediado para el espín, denominado operador de excitación:

$$\hat{E}_{ij} = \hat{a}_{i\alpha}^\dagger \hat{a}_{j\alpha} + \hat{a}_{i\beta}^\dagger \hat{a}_{j\beta} \quad (3.10)$$

donde los índices i y j se refieren ahora a orbitales. Este operador excita un electrón de un orbital j a un orbital i , de modo que si el orbital j está vacío o el orbital i está doblemente ocupado, el resultado es cero siempre que estos dos orbitales sean distintos. Si $i = j$, el resultado es:

$$\hat{E}_{ii} |m\rangle = n_i |m\rangle \quad (3.11)$$

donde n_i es el número de ocupación del orbital i (0,1 ó 2) y la relación de conmutación de este operador es la siguiente:

$$[\hat{E}_{ij}, \hat{E}_{kl}] = \hat{E}_{il} \delta_{jk} - \hat{E}_{kj} \delta_{il} \quad (3.12)$$

Operadores y elementos de matriz

El número de productos de los operadores de aniquilación y creación forman una base de operadores en la cual representamos los operadores mecano-cuánticos en el espacio generado por todos los determinantes de Slater en la base de los espínorbitales. Para un operador monoeléctrico, \hat{F} :

$$\hat{F} = \sum_i \sum_j F_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \quad (3.13)$$

donde \hat{a}_i^\dagger y \hat{a}_j son los operadores de creación y aniquilación, respectivamente, y F_{ij} es el elemento de matriz del operador en la base de espínorbitales:

$$F_{ij} = \int \phi_i^*(x) \hat{F}(x) \phi_j(x) dx \quad (3.14)$$

x representa las coordenadas espaciales y de espín: $x = \{\mathbf{r}, s\}$. Para un operador independiente del espín, podemos sumar los términos de la Ecuación 3.13 y promediar sobre el número cuántico de espín y obtener el resultado en términos de los operadores de excitación:

$$\hat{F} = \sum_i \sum_j F_{ij} \hat{E}_{ij} \quad (3.15)$$

donde la suma recorre ahora orbitales y las integrales F_{ij} están definidas en la base de los orbitales moleculares. Un elemento de matriz entre dos determinantes de Slater, $|m\rangle$ y $|n\rangle$, puede expresarse:

$$\langle m | \hat{F} | n \rangle = \sum_i \sum_j F_{ij} \langle m | \hat{E}_{ij} | n \rangle = \sum_i \sum_j F_{ij} D_{ij}^{mn} \quad (3.16)$$

donde $D_{ij}^{mn} = \langle m | \hat{E}_{ij} | n \rangle$ son los denominados coeficientes de acoplamiento mono-eletrónicos. Para determinantes de Slater tienen valores -1, 0, 1 ó 2. Los elementos diagonales son iguales al número de ocupación del orbital i si $m = n$. De otro modo, son cero. Hay una relación entre los coeficientes de acoplamiento y la matriz de densidad reducida de primer orden. De hecho, para una función de onda CI de la forma:

$$|\Psi\rangle = \sum_m c_m |m\rangle \quad (3.17)$$

la matriz de densidad reducida de primer orden se puede escribir como:

$$D_{ij} = \langle \Psi | \hat{E}_{ij} | \Psi \rangle = \sum_m \sum_n c_m^* c_n D_{ij}^{mn} \quad (3.18)$$

A continuación estudiaremos los operadores bielectrónicos. En general pueden ser representados en la base de operadores:

$$\hat{G} = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l g_{ijkl} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_j \quad (3.19)$$

donde

$$g_{ijkl} = \int \phi_i^*(x_1) \phi_k^*(x_2) \hat{G}(x_1, x_2) \phi_j(x_1) \phi_l(x_2) dx_1 dx_2 \quad (3.20)$$

La integración es sobre las variables espaciales y de espín de los dos electrones que interaccionan. El único operador bielectrónico que se va a utilizar en este tratamiento es el operador de repulsión interelectrónica $\frac{1}{r_{12}}$. Este operador es independiente del espín y por tanto, podemos sumar sobre las variables de espín. Después de una serie de manipulaciones, donde usamos las propiedades de simetría de las integrales g_{ijkl} y las relaciones de anticonmutación de los operadores de aniquilación y creación, obtenemos:

$$\hat{G} = \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il}) \quad (3.21)$$

donde la suma ahora es sobre orbitales moleculares y la integral se define como:

$$g_{ijkl} = \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_{12}|} \varphi_k^*(\mathbf{r}_2) \varphi_l(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 \quad (3.22)$$

Al igual que hicimos con los operadores monoeléctricos, podemos obtener los elementos de matriz entre determinantes Slater para este operador bielectrónico:

$$\langle m | \hat{G} | n \rangle = \sum_{i,j,k,l} G_{ijkl} P_{ijkl}^{mn} \quad (3.23)$$

donde los coeficientes de acoplamiento bielectrónicos, P_{ijkl}^{mn} , se definen como:

$$P_{ijkl}^{mn} = \frac{1}{2} \langle m | (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il}) | n \rangle \quad (3.24)$$

Podemos escribir la matriz de densidad reducida de segundo orden para la función de onda 3.17 con elementos P_{ijkl} como:

$$P_{ijkl} = \sum_{m,n} c_m^* c_n P_{ijkl}^{mn} \quad (3.25)$$

Utilizando el formalismo desarrollado anteriormente, expresamos el hamiltoniano en la base de operadores construida a partir de los operadores de excitación \hat{E}_{ij} :

$$\hat{H} = \sum_{i,j} h_{ij} \hat{E}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il}) \quad (3.26)$$

h_{ij} representa las integrales monoeléctricas, incluyendo la energía cinética y los términos de atracción electrón-núcleo, y g_{ijkl} denota las integrales de repulsión bielectrónica definidas en 3.22. Véase que el número de electrones no aparece en la definición del hamiltoniano. Esta información está contenida en la base de los determinantes de Slater y es correcta para todos los operadores en el formalismo de la segunda cuantización.

Para una función de onda normalizada CI (Ecuación 3.17), expandida en la base de los determinantes, obtenemos la energía como el valor esperado del hamiltoniano 3.26:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i,j} h_{ij} D_{ij} + \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} P_{ijkl} \quad (3.27)$$

Esta expresión de la energía es la base para el desarrollo de los métodos de optimización multiconfiguracionales. Cabe destacar que la información sobre los orbitales moleculares (los coeficientes MO) está contenida completamente en las integrales mono y bielectrónicas. Las matrices de densidad D y P contienen la información sobre los coeficientes CI.

Operadores exponenciales y transformaciones orbitales

Los parámetros que vamos a variar en la expresión 3.27 durante el proceso de optimización son los coeficientes CI y los orbitales moleculares. Consideremos estas variaciones como rotaciones en un espacio vectorial ortonormal. Por ejemplo, la variación de los orbitales moleculares corresponde a una transformación unitaria de los orbitales originales en unos nuevos:

$$\varphi' = \varphi U \quad (3.28)$$

donde φ es un vector fila que contiene a los orbitales moleculares originales mientras que φ' son los orbitales transformados. U es una matriz unitaria.

$$U^\dagger U = 1 \quad (3.29)$$

La correspondiente transformación de los espinorbitales correspondiente se lleva a cabo multiplicando la Ecuación 3.28 por las funciones de espín α o β . Cuando se transforman los espinorbitales de un conjunto a otro diferente, los operadores de creación y aniquilación cambian también, de modo que los operadores transformados pueden ser expresados de la siguiente manera:

$$\hat{a}'_i = e^{-\hat{T}} \hat{a}_i e^{\hat{T}} \quad (3.30)$$

$$\hat{a}'^\dagger_i = e^{-\hat{T}} \hat{a}^\dagger_i e^{\hat{T}} \quad (3.31)$$

donde \hat{T} es un operador antihermítico:

$$\hat{T} = \sum_{i,j} T_{ij} \hat{a}^\dagger_i \hat{a}_j \quad (3.32)$$

Si promediamos para el espín podemos expresar \hat{T} en términos de operadores de excitación:

$$\hat{T} = \sum_{i,j} T_{ij} \hat{E}_{ij} \quad (3.33)$$

La correspondiente matriz de representación en cualquier base es antihermítica y cumple: $T^\dagger = -T$. Podemos, entonces, identificar la matriz unitaria: $U = e^{-T}$, ya que cualquier matriz unitaria puede expresarse como la exponencial de una matriz antihermítica.

Conocidas las relaciones de transformación de los operadores de creación y aniquilación, podemos usarlas para expresar un determinante de Slater arbitrario en la nueva base en términos de determinantes en la base original. Para ello, generamos el determinante de Slater aplicando una serie de operadores de creación sobre el estado vacío $|vac\rangle$:

$$\begin{aligned} |m'\rangle &= \hat{a}_i'^\dagger \hat{a}_j'^\dagger \hat{a}_k'^\dagger \dots |vac\rangle = e^{-\hat{T}} \hat{a}_i^\dagger e^{\hat{T}} e^{-\hat{T}} \hat{a}_j^\dagger e^{\hat{T}} \dots |vac\rangle \\ &= e^{-\hat{T}} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k^\dagger \dots |vac\rangle = e^{-\hat{T}} |m\rangle \end{aligned} \quad (3.34)$$

Esta relación es muy importante. Muestra el efecto de una transformación orbital en un determinante de Slater que puede obtenerse simplemente aplicando el operador exponencial $e^{-\hat{T}}$ sobre el determinante. Hasta ahora hemos considerado transformaciones unitarias de los espinorbitales. En la práctica sólo transformaremos la parte espacial (los orbitales moleculares). Para ver la implicación de esto en el operador \hat{T} , construimos los espinorbitales de la siguiente manera: multiplicamos primero los orbitales, φ , por una función de espín α seguido por el espinorbital obtenido multiplicando el mismo orbital por una función de espín β :

$$\phi = (\varphi\alpha, \varphi\beta) \quad (3.35)$$

La matriz T puede ser expresada como una colección de cuatro submatrices correspondientes a las transformaciones entre los dos bloques de espinorbitales:

$$T = \begin{pmatrix} T_{\alpha\alpha} & T_{\alpha\beta} \\ T_{\beta\alpha} & T_{\beta\beta} \end{pmatrix} \quad (3.36)$$

Cada elemento T_{ij} describe la rotación unitaria de los orbitales moleculares a través de $U = e^{-T}$. Sólo consideraremos orbitales moleculares reales, luego la matriz T es real y antisimétrica ($T_{ij} = -T_{ji}$), con lo cual podemos reescribir 3.32 como:

$$\hat{T} = \sum_{i>j} T_{ij} (\hat{E}_{ij} - \hat{E}_{ji}) = \sum_{i>j} T_{ij} \hat{E}_{ij} \quad (3.37)$$

Y por tanto, una rotación ortogonal orbital viene descrita por los operadores $\hat{E}_{ij} - \hat{E}_{ji}$.

Determinantes de Slater y funciones adaptadas al espín

Hasta ahora hemos visto que el hamiltoniano y las rotaciones orbitales pueden describirse en términos de operadores de excitación orbital \hat{E}_{ij} . También sabemos que estos operadores de excitación conmutan con los operadores de espín \hat{S}_z y \hat{S}^2 , por tanto es posible trabajar en una base de configuraciones adaptadas al espín. Existen muchas formas de generar estas configuraciones adaptadas al espín a partir de una base de determinantes

de Slater. Uno de los métodos más usados es la aproximación gráfica de grupo unitario (GUGA), que ha sido desarrollado, entre otras cosas, para resolver el problema de la CI.

Los parámetros variacionales para la parte CI de la función de onda se pueden tomar como los coeficientes C_m en la expansión de la función MCSCF, que escribiremos como:

$$|0\rangle = \sum_m C_m |m\rangle \quad (3.38)$$

donde no especificamos la naturaleza de los $|m\rangle$, salvo que sean ortonormales. Utilizaremos como espacio variacional el complementario ortogonal al estado MCSCF $|0\rangle$. El espacio variacional se define como un conjunto de estados $|K\rangle$ expandidos en el mismo conjunto de base, $|m\rangle$, que el utilizado en la expansión de $|0\rangle$:

$$|K\rangle = \sum_m C_m^K |m\rangle \quad (3.39)$$

con la propiedad $\langle K || L \rangle = \delta_{KL}$. A cada estado $|K\rangle$ le corresponde un parámetro variacional que describe la contribución de dicho estado en la variación del estado $|0\rangle$ multiconfiguracional. Esta variación se puede describir como una rotación unitaria entre el estado MCSCF y el espacio complementario. El operador que realiza esta rotación se construye de la misma forma que el usado para rotaciones orbitales. Para ello, primero definimos un operador de reemplazamiento antisimétrico:

$$\hat{S} = \sum_{K \neq 0} S_{K0} (|K\rangle \langle 0| - |0\rangle \langle K|) \quad (3.40)$$

donde S_{K0} son parámetros variacionales y $S^\dagger = -S$. Así, el correspondiente operador unitario es $e^{\hat{S}}$ y una transformación unitaria de la función $|0\rangle$ se obtiene de la siguiente forma:

$$|0'\rangle = e^{\hat{S}} |0\rangle \quad (3.41)$$

En resumen, hemos visto que la rotación de los orbitales se lleva a cabo aplicando el operador $e^{\hat{T}}$ y la variación de los coeficientes CI mediante el operador $e^{\hat{S}}$, de modo que una variación del estado multiconfiguracional MCSCF puede ser escrita como:

$$|0'\rangle = e^{\hat{T}} e^{\hat{S}} |0\rangle \quad (3.42)$$

El orden de los operadores no es arbitrario ya que no conmutan, pero el resultado final es independiente del orden de aplicación, con lo cual se elige aquél que nos lleve a expresiones más sencillas.

La energía se obtiene como una función de los parámetros de rotación T y S de la siguiente manera:

$$E(T, S) = \langle 0 | e^{-\hat{S}} e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} e^{\hat{S}} | 0 \rangle \quad (3.43)$$

El objetivo es encontrar T y S de tal manera que la energía sea estacionaria. Es decir: $\delta E / \delta T = 0$ y $\delta E / \delta S = 0$.

Existen diversos métodos para la optimización de los parámetros variacionales de la función MCSCF. El más utilizado es el método de Newton-Raphson, en el que la energía se expande como una serie de Taylor en dichos parámetros variacionales hasta segundo orden.

3.4. Método del campo autoconsistente de espacio activo completo (CASSCF)

Al realizar un cálculo MCSCF, nos encontramos, principalmente, con dos dificultades. La primera de ellas consiste en la elección del conjunto de funciones de base. Este problema puede ser resuelto mediante la construcción de librerías que contengan bases de eficacia comprobada y bien documentada con diferentes calidades. Este problema es común tanto para los métodos monoconfiguracionales como para los multiconfiguracionales. La segunda de las dificultades, que constituye la mayor diferencia entre ambos métodos, es la construcción de la función de onda. En la metodología MCSCF hay que decidir de *a priori* la estructura general de la función de onda. Esto no es posible llevarlo a cabo sin un conocimiento previo de la estructura electrónica. En situaciones de enlace normales, este conocimiento no es muy difícil de adquirir, pero en situaciones más complejas como para estados de transición o estados excitados puede ser difícil establecer *a priori* cuáles son las configuraciones electrónicas más importantes que se deben incluir en la función MCSCF. Este problema es, en gran parte, resuelto por el método CASSCF,⁴⁶⁻⁴⁸ que se reduce a definir un conjunto de orbitales activos que describen efectos de cuasidegeneración.

El método CASSCF es el más usado de los métodos MCSCF y se basa en la separación de los orbitales en bloques, dependiendo de cómo se usen en la construcción de la función de onda. Definimos, para cada bloque de simetría, los siguientes subespacios de orbitales:

1. Orbitales inactivos
2. Orbitales activos
3. Orbitales externos

Los orbitales activos e inactivos presentan ocupación en la función de onda, mientras que los externos (también llamados virtuales o secundarios) son los restantes del espacio orbital, definido por el conjunto de base usado para construir los orbitales moleculares. Los orbitales inactivos permanecen doblemente ocupados en todas las configuraciones usadas para construir la función CASSCF. El número de electrones que ocupan esos orbitales es el doble del número de orbitales inactivos. El resto de electrones (llamados electrones activos) ocuparán los orbitales activos.

El método de CASSCF es un intento de generalizar el modelo de Hartree-Fock en situaciones donde hay cuasidegeneraciones manteniendo, en la mayor medida de lo posible, la simplicidad conceptual de la aproximación RHF. Técnicamente, el modelo de CASSCF es más complejo dado que está basado en una función de onda multiconfiguracional.

La función de onda total está constituida por una combinación lineal de todas las configuraciones en el espacio N-electrónico, que cumple todos los requerimientos de simetría espacial y de espín y tiene los orbitales inactivos doblemente ocupados. En este sentido es completa dentro del espacio configuracional formado por los orbitales activos. Los orbitales inactivos representan una especie de “mar SCF” en el cual los electrones

activos se mueven. Estos orbitales tienen números de ocupación exactamente igual a dos mientras que los números de ocupación de los orbitales activos varían entre cero y dos.

La simplicidad conceptual del modelo CASSCF radica en el hecho de que una vez hayan sido escogidos los orbitales activos e inactivos, la función de onda queda determinada. Además, este modelo lleva a unas ciertas simplificaciones en los procedimientos computacionales utilizados para obtener los orbitales optimizados y los coeficientes CI. La mayor dificultad técnica inherente al método CASSCF es el tamaño de la expansión CI completa, N_{CAS} , que se calcula por la fórmula de Weyl, la cual expresa la dimensión de la representación irreducible del grupo unitario asociado, $U(n)$, con n orbitales activos, N electrones activos y un espín total S :

$$N_{CAS} = \frac{2s+1}{n+1} \binom{n+1}{N/2-S} \binom{n+1}{N/2+S+1} \quad (3.44)$$

Este número crece rápidamente en función del tamaño n del espacio activo. En la práctica, esto quiere decir que existe un límite en el tamaño del espacio activo, esto hace que sea imprescindible una elección adecuada del espacio activo. En sistemas como los que estudiamos en esta tesis el tamaño del espacio activo es de 13 orbitales con un total de 14 electrones activos (aquellos orbitales y electrones involucrados en las transiciones electrónicas que estamos interesados en estudiar) lo que genera del orden de centenares de miles de configuraciones. Hay que recordar que el modelo de CASSCF está diseñado para producir una buena aproximación de orden cero de la función de onda de estados excitados. No ha sido diseñado para tratar los efectos de correlación dinámica, pero proporciona un buen punto de partida para los métodos perturbativos a a segundo orden basados en la función de onda.

3.4.1. Estados excitados: métodos CASSI y SA-CASSCF

El mayor obstáculo cuando se usa la aproximación MCSCF en el estudio de estados excitados es el problema de la ortogonalidad. Si los cálculos multiconfiguracionales se realizan en dos estados electrónicos de la misma simetría, las funciones de onda resultantes no van a ser ortogonales entre sí. Independientemente de la simetría, los dos conjuntos de orbitales también van a ser diferentes. Idealmente se podría pensar en llevar a cabo el cálculo en el estado excitado con la condición de que permanezca ortogonal a los estados más bajos con la misma simetría, pero esto es un problema computacional todavía inviable. Una alternativa para obtener funciones ortogonales a partir de funciones CASSCF obtenidas independientemente, es el método CASSI (CAS State Interaction).⁵⁹ Este método consiste en la resolución de la ecuación de Schrödinger en un espacio formado por funciones obtenidas mediante un cálculo CASSCF, obteniéndose de este modo un conjunto de funciones ortogonales. Esto es útil en situaciones en las que dos estados interactúan muy fuertemente, caso que se suele producir en el estudio de metales de transición, donde aparecen estados muy cercanos asociados a configuraciones distintas.

Los cálculos en estados excitados son más complicados que los de estados fundamentales, especialmente cuando el estado excitado no es el más bajo en su simetría. La selección

del estado a estudiar tampoco es obvio porque pueden existir estados excitados con diferente origen. En estos casos, el procedimiento más seguro es empezar optimizando los orbitales para la energía promedio de un número de estados excitados, suficientemente grande para incluir el estado de interés. Comenzamos definiendo un funcional de energía que es un promedio de los distintos estados:

$$E_{aver} = \sum_i^M \omega_i E_i \quad (3.45)$$

donde ω_i son los factores de peso relativos a cada estado. Si introducimos la expresión general de la energía, Ecuación 3.27, en la ecuación anterior, podemos utilizar todo el formalismo descrito previamente, simplemente teniendo en cuenta que ahora tenemos que optimizar más de un vector CI. Este es el denominado método SA-CASSCF (*state-average CASSCF*).⁴⁶⁻⁴⁸

En los cálculos que llevamos a cabo en esta tesis, dado que tenemos estados excitados con espines $S=0$ y $S=1$, los orbitales moleculares para los estados excitados han sido optimizados en cuatro cálculos SA-CASSCF por separado que minimizan el promedio de la energía de un estado $^3A_{1u}$, dos $^3A_{2u}$, tres 3E_u , seis $^3T_{1u}$ y cinco $^3T_{2u}$, y de un modo similar para los estados con espín singlete. Todo esto utilizando un espacio activo que es el resultado de distribuir los 14 electrones de capa abierta en 13 orbitales moleculares activos que transforman según el grupo de simetría O_h , como a_{2u} , t_{1u} , t_{2u} , e_g , t_{2g} y a_{1g} , y que tienen carácter principal Yb $4f$, $5d$ y $6s$.

3.5. Teoría de perturbaciones multiconfiguracional a segundo orden (CASPT2)

Hasta ahora hemos descrito un método multiconfiguracional para abordar problemas en los que la función de onda está compuesta por configuraciones electrónicas que tienen una fuerte interacción entre ellas. A continuación pasaremos a describir los métodos para incluir la correlación dinámica.

El primer tratamiento de la correlación dinámica multiconfiguracional se llevó a cabo con el método CI multirreferencial (MRCI), el cual aproxima la función de onda como una expansión en todas las posibles simples y dobles excitaciones con respecto a un conjunto de referencia previamente escogido:

$$\Psi = \sum_I \left(C_I \Phi_I + \sum_{i,a} C_{Iia} \Phi_{Iia} + \sum_{i,a,j,b} C_{Iiajb} \Phi_{Iiajb} \right) \quad (3.46)$$

donde I indica el conjunto de configuraciones de referencia Φ_I . Esta aproximación funciona bien en sistemas relativamente pequeños pero ocasiona problemas computacionales para sistemas más grandes. En estos casos, es necesario considerar métodos perturbativos como alternativa.

En primer lugar explicaremos la aproximación de la teoría de perturbaciones de forma general y después nos centraremos en el problema multiconfiguracional, CASPT2,^{49,50}

donde partiendo de una función de referencia CASSCF, los efectos de correlación dinámica se estiman usando teoría de perturbaciones a segundo orden.

3.5.1. Teoría de perturbaciones

El primer paso consiste en dividir el hamiltoniano electrónico en una parte de orden cero más una perturbación cuya aplicación viene determinada por un parámetro λ :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad (3.47)$$

La función de onda y la energía se desarrollan de la misma forma. Asumimos que el término de orden cero, Ψ_0 , es una autofunción de \hat{H}_0 con un autovalor igual a E_0 :

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi_0 + \lambda \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots \\ E &= E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots \end{aligned} \quad (3.48)$$

Si usamos las Ecuaciones (3.47) y (3.48) en la ecuación de Schrödinger y agrupamos términos con el mismo exponente en λ , tenemos:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle &= E_0 | \Psi_0 \rangle \\ (\hat{H}_0 - E_0) | \Psi_1 \rangle &= (E_1 - \hat{H}_1) | \Psi_0 \rangle \\ (\hat{H}_0 - E_0) | \Psi_2 \rangle &= (E_1 - \hat{H}_1) | \Psi_1 \rangle + E_2 | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (3.49)$$

Si aceptamos que se cumple la llamada normalización intermedia de la función de onda total: $\langle \Psi | \Psi_0 \rangle = 1$ entonces, las funciones de onda perturbadas son ortogonales a la función de orden cero: $\langle \Psi_0 | \Psi_i \rangle = \delta_{i0}$. Usando esta propiedad, llegamos a las siguientes expresiones para las energías hasta segundo orden:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle \\ E_1 &= \langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Psi_0 \rangle \\ E_2 &= \langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle \end{aligned} \quad (3.50)$$

En este punto podemos examinar con más detalle el método Møller-Plesset a segundo orden (MP2),⁶⁰ basado en una función de referencia tipo Hartree-Fock, es decir, asumimos que Ψ_0 es un único determinante. Construimos el hamiltoniano de tal modo que tenga a Ψ_0 como función propia y a E_0 como valor propio:

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_X \hat{F} \hat{P}_X \quad (3.51)$$

donde $\hat{P}_0 = | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 |$ es un operador de proyección sobre la función de referencia, \hat{P}_X es el operador de proyección correspondiente al resto del espacio de configuraciones y \hat{F} es una suma de operadores de Fock:

$$\hat{F} = \sum_{p,q} f_{pq} \hat{E}_{pq} \quad (3.52)$$

Para resolver la ecuación de primer orden, desarrollamos la función de onda a primer orden en configuraciones:

$$\Psi_1 = \sum_{\mu} C_{\mu} \Phi_{\mu} \quad (3.53)$$

donde la suma recorre todas las configuraciones (determinantes de Slater) en el espacio CI generado por los espinorbitales, excepto el determinante de Hartree-Fock. Todas estas funciones son autofunciones de \hat{H}_0 con autovalores iguales a la suma de las energías orbitales de los espinorbitales ocupados en un determinante dado. Llamaremos a ese autovalor E_{μ} . Si insertamos el desarrollo 3.53 en la Ecuación 3.49, para Ψ_1 , obtenemos la expresión para los coeficientes de la expansión a primer orden:

$$C_{\mu} = -\frac{\langle \Phi_{\mu} | \hat{H}_1 | \Psi_0 \rangle}{E_{\mu} - E_0} \quad (3.54)$$

Observamos que en el numerador aparece la interacción entre la configuración Φ_{μ} y la función de referencia Hartree-Fock, Ψ_0 , por tanto sólo aquellas configuraciones para las cuales este elemento sea distinto de cero serán incluidas en la expansión de la función de onda a primer orden. Las excitaciones simples no tendrán contribución porque Ψ_0 cumple el teorema de Brillouin, con lo cual podemos escribir la función a primer orden:

$$\Psi_1 = \sum_{i>j, a>b} C_{ijab} \Psi_{ij \rightarrow ab} \quad (3.55)$$

donde i, j son espinorbitales ocupados y a, b virtuales. Entonces los coeficientes vienen dados por la expresión:

$$C_{ijab}^{(1)} = -\frac{\langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Phi_{ij \rightarrow ab} \rangle}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j)} \quad (3.56)$$

y la energía a segundo orden:

$$E_2 = -\frac{|\langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Phi_{ij \rightarrow ab} \rangle|^2}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j)} \quad (3.57)$$

Esta expresión es muy simple y puede ser programada de manera eficiente.

3.5.2. Caso multiconfiguracional

Ahora extenderemos el tratamiento anterior al caso multiconfiguracional. Como función de referencia, $|\Psi_0\rangle$, tomaremos una función de onda CASSCF. Así, el hamiltoniano de orden cero lo escogemos de manera similar al de la Ecuación 3.51:

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_K \hat{F} \hat{P}_K + \hat{P}_{SD} \hat{F} \hat{P}_{SD} + \hat{P}_X \hat{F} \hat{P}_X \quad (3.58)$$

donde el espacio CI ha sido dividido en cuatro subespacios:

1. V_0 , espacio expandido por la función de referencia: $\Psi_0 = |CASSCF\rangle = |0\rangle$;
2. V_K , espacio ortogonal a Ψ_0 en el subespacio CAS CI complementario: $|K\rangle$;
3. V_{SD} , espacio expandido en todas las excitaciones simples y dobles con respecto a la referencia CAS: $|pqrs\rangle = \hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs} |\Psi_0\rangle$;
4. V_{TQ} , resto del espacio CI: $|X\rangle$.

Según la definición del hamiltoniano de orden cero dada en 3.58, sólo aquellas configuraciones que interaccionen directamente con la función CAS de referencia deben ser incluidas en la función de onda a primer orden. Todas ellas pertenecerán al espacio V_{SD} . Entonces:

$$\begin{aligned} |\Psi_1\rangle &= \sum_{p,q,r,s} C_{pqrs} |pqrs\rangle \\ |pqrs\rangle &= \hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs} |\Psi_0\rangle \end{aligned} \quad (3.59)$$

donde todos los subíndices p, q, r, s no pueden ser activos porque la función generada pertenecería entonces al espacio K . Es decir, no son necesarias todas las funciones que generan los operadores \hat{E}_{pq} y \hat{E}_{rs} , luego todas las simples y dobles excitaciones van a estar incluidas en la función de onda excepto aquellas que tienen los cuatro índices en el espacio activo, que al pertenecer al espacio K no interaccionarán con $|\Psi_0\rangle$.

Los orbitales se subdividen en cuatro tipos

- Congelados: doblemente ocupados; no se correlacionan y no aparecen explícitamente.
- Inactivos (i, j, k, l, \dots): doblemente ocupados en $|\Psi_0\rangle$.
- Activos (t, u, v, x, \dots): con cualquier número de ocupación en $|\Psi_0\rangle$ entre 0 y 2.
- Secundarios (a, b, c, d, \dots): no ocupados en $|\Psi_0\rangle$.

Las funciones necesarias en la expansión de la función de onda de primer orden se pueden dividir en ocho grupos, generados a partir de operadores de excitación promediados para el espín:

- Excitaciones internas, sin ningún índice secundario:
 $A : \hat{E}_{ti}\hat{E}_{uv} |\Psi_0\rangle$
 $B : \hat{E}_{ti}\hat{E}_{uj} |\Psi_0\rangle$
- Excitaciones semi-internas, con un sólo índice secundario:
 $C : \hat{E}_{at}\hat{E}_{uv} |\Psi_0\rangle$
 $D : \hat{E}_{ai}\hat{E}_{tu} |\Psi_0\rangle; \hat{E}_{ti}\hat{E}_{au} |\Psi_0\rangle$
 $E : \hat{E}_{ti}\hat{E}_{aj} |\Psi_0\rangle$

- Excitaciones externas, con dos índices secundarios:

$$F : \hat{E}_{at}\hat{E}_{bu} | \Psi_0 \rangle$$

$$G : \hat{E}_{ai}\hat{E}_{bt} | \Psi_0 \rangle$$

$$H : \hat{E}_{ai}\hat{E}_{bj} | \Psi_0 \rangle$$

Hasta ahora no hemos definido explícitamente el operador \hat{F} , que es un operador del tipo de Fock pero generalizado, el cual podemos expresar como una suma de la parte diagonal, \hat{F}_D , y la no diagonal, \hat{F}_N :

$$\hat{F} = \hat{F}_D + \hat{F}_N \quad (3.60)$$

En la sección anterior vimos que este operador tenía la forma general:

$$\hat{F} = \sum_{p,q} f_{pq} \hat{E}_{pq} \quad (3.61)$$

donde

$$f_{pq} = h_{pq} + \sum_{r,s} D_{rs} [\langle pr | qs \rangle - \frac{1}{2} \langle pq | rs \rangle] \quad (3.62)$$

y D es la matriz densidad monoelectrónica. Elegiremos \hat{F} de tal forma que, para los orbitales inactivos y secundarios, sus elementos diagonales correspondan a las energías orbitales (como en el teorema de Koopmans).

La función de onda CASSCF es invariante con respecto a rotaciones entre los orbitales inactivos, los activos y los secundarios, y podemos utilizar esta propiedad para simplificar la matriz f . Escogemos tres subconjuntos de orbitales tales que esta matriz sea diagonal dentro de cada uno de esos subconjuntos, y podemos expresar el operador \hat{F} como:

$$\begin{aligned} \hat{F} &= \sum_i \epsilon_i \hat{E}_{ii} + \sum_t \epsilon_t \hat{E}_{tt} + \sum_a \epsilon_a \hat{E}_{aa} \\ &+ \sum_{i,t} f_{ti} [\hat{E}_{it} + \hat{E}_{ti}] + \sum_{i,a} f_{ai} [\hat{E}_{ia} + \hat{E}_{ai}] \\ &+ \sum_{t,a} f_{at} [\hat{E}_{ta} + \hat{E}_{at}] \end{aligned} \quad (3.63)$$

en la que $\epsilon_i = f_{ii}$ y donde i se refiere a orbitales inactivos, t a orbitales activos y a a orbitales externos.

Los elementos de la matriz F son bastante complicados y presentan la siguiente estructura general:

$$\langle pqr s | \hat{F} | p'q'r's' \rangle = \sum_{\alpha,\beta} f_{\alpha\beta} \langle \Psi_0 | \hat{E}_{sr} \hat{E}_{qp} \hat{E}_{\alpha\beta} \hat{E}_{p'q'} \hat{E}_{r's'} | \Psi_0 \rangle \quad (3.64)$$

Para evaluar estos elementos de matriz necesitamos conocer las matrices de densidad a primer, segundo, tercero y cuarto orden de la función de referencia CAS. Las matrices de cuarto orden aparecerán cuando α y β sean ambos activos. Esta parte de la matriz de Fock es diagonal ($\alpha = \beta$), lo que simplifica el cálculo. La evaluación de estas matrices conlleva un gasto computacional considerable en los cálculos CASPT2, sobre todo cuando el espacio activo es grande (más de diez orbitales).

3.5.3. Estados intrusos y pesos de referencia

La función corregida a primer orden, utilizando el concepto de normalización intermedia, viene dada por la siguiente expresión:

$$|\Psi'\rangle = |\Psi_0\rangle + |\Psi_1\rangle \quad (3.65)$$

La normalización de esta función nos da: $\langle\Psi'|\Psi'\rangle = 1 + S_1$, donde $S_1 = \langle\Psi_1|\Psi_1\rangle$. Entonces, la función de onda normalizada $|\Psi\rangle$ se puede escribir:

$$|\Psi\rangle = \sqrt{\omega} |\Psi_0\rangle + \sqrt{1-\omega} |1\rangle \quad (3.66)$$

donde $|1\rangle$ es la función de primer orden normalizada y $\omega = 1/(1+S)$ es el peso de la función CAS de referencia en la función $|\Psi\rangle$.⁶¹ Este parámetro se utiliza como un criterio de calidad rápido y sencillo del tratamiento de perturbaciones realizado. Idealmente, el peso de la referencia debería ser cercano a la unidad. No obstante, su valor numérico depende del número de electrones correlacionados. Así, a mayor tamaño del sistema molecular tratado, menor será el peso de la referencia.

Si el valor del peso de referencia es bastante bajo, es un indicativo de que probablemente haya un problema de estados intrusos en el cálculo perturbativo. Denominamos estados intrusos a aquellos que en el espacio V_{SD} tienen una energía de orden cero cercana, o incluso menor, a la energía de referencia E_0 . El análisis de estos estados nos puede sugerir la reformulación del tratamiento de perturbaciones realizado, mediante la inclusión en el espacio activo de los orbitales implicados en el estado intruso. Este tipo de actuación se recomienda cuando los estados intrusos interactúan fuertemente con la referencia. Sin embargo, en algunas ocasiones sucede que el peso de referencia no es muy bajo y es complicado responsabilizar de ello a un estado concreto de la función de primer orden, la cual puede tener un gran número de contribuciones de escasa relevancia. Estos casos concretos son situaciones de cuasidegeneraciones accidentales, implicando a estados intrusos que interactúan débilmente con la referencia, donde la técnica *level-shift* (LS) permite salvar estos problemas.

3.5.4. Método LS-CASPT2

El método *level shift* CASPT2 (LS-CASPT2)⁶² elimina de forma efectiva los estados intrusos mediante la adición de un parámetro de desplazamiento al hamiltoniano de orden cero y la posterior corrección de su efecto en la energía de segundo orden. En los casos en los que no existen estados intrusos, el efecto del desplazamiento es despreciable.

Definimos anteriormente estados intrusos como aquellos estados en el espacio de interacción de primer orden (V_{SD}) cuyo autovalor para el hamiltoniano de orden cero está cercano al autovalor de la función de onda de orden cero $|\Psi_0\rangle$. Así, se puede aumentar la separación de los autovalores introduciendo un operador de desplazamiento positivo en el hamiltoniano de orden cero, quedando como: $\hat{H}_0 + \epsilon\hat{P}_l$, donde ϵ es un número pequeño

y positivo, y \hat{P}_l es el operador de proyección en el espacio V_{SD} . Las ecuaciones a primer orden para el hamiltoniano modificado son:

$$(\hat{H}_0 - E_0 + \epsilon) | \tilde{\Psi}_1 \rangle = -(\hat{H}_1 - E_1) | \Psi_0 \rangle \quad (3.67)$$

$$\hat{H}_0 | \Phi_i \rangle = \epsilon_i | \Phi_i \rangle \quad (i = 1, M) \quad (3.68)$$

$$| \tilde{\Psi}_1 \rangle = \sum_{i=1}^M \tilde{C}_i | \Phi_i \rangle \quad (3.69)$$

De tal modo que los coeficientes de la expansión de la función de onda de primer orden y la corrección de segundo orden a la energía quedan:

$$\tilde{C}_i = -\frac{\langle \Phi_i | \hat{H}_1 | \Psi_0 \rangle}{\epsilon_i - E_0 + \epsilon} \quad (3.70)$$

$$\tilde{E}_2 = -\sum_{i=1}^M \frac{|\langle \Phi_i | \hat{H}_1 | \Psi_0 \rangle|^2}{\epsilon_i - E_0 + \epsilon} \quad (3.71)$$

La tilde caracteriza las cantidades afectadas por el *shift* (desplazamiento). El valor de ϵ no puede escogerse basándose en fundamentos físicos por lo que el resultado puede resultar ambiguo. Esta ambigüedad puede eliminarse mediante una transformación de la energía de segundo orden, para obtener su valor sin desplazamiento, pero ahora libre de estados intrusos. Consideremos la siguiente expresión para la energía:

$$\tilde{E}_2 = E_2 + \epsilon \sum_{i=1}^M |\tilde{C}_i|^2 \left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_i - E_0} \right) \quad (3.72)$$

donde E_2 es la energía de segundo orden obtenida sin el desplazamiento. Si suponemos que $\epsilon_i - E_0 \gg \epsilon$, entonces queda:

$$E_2 \approx \tilde{E}_2 - \epsilon \left(\frac{1}{\tilde{\omega}} - 1 \right) \equiv E_2^{LS} \quad (3.73)$$

donde $\tilde{\omega}$ es el peso de la función de referencia CASSCF en el cálculo LS-CASPT2, y por tanto, E_2^{LS} es la energía de segundo orden corregida, que es igual a la energía estándar CASPT2 E_2 hasta primer orden en ϵ .

Es recomendable verificar la tendencia correcta de E_2^{LS} en un rango de valores de ϵ . Sí sólo se hace un cálculo con un valor de ϵ dado, se corre el riesgo de que aparezcan singularidades para ese valor de ϵ , y el resultado LS-CASPT2 no sería fiable. También se puede destacar la técnica del *level shift* imaginario,⁶³ que elimina la aparición de estas singularidades.

3.5.5. Método MS-CASPT2

El método *multi state* CASPT2 (MS-CASPT2)^{64,65} representa una extensión del método CASPT2 para el tratamiento de perturbaciones con varios estados de referencia. El

método CASPT2 puede ser inadecuado, por ejemplo, cuando dos estados electrónicos estén energéticamente muy próximos y la correlación dinámica afecte en gran medida su interacción, como cuando se produce un cruce evitado.

En el método CASPT2, el espacio de referencia V_0 es monodimensional y está formado por el estado de referencia CASSCF, que es autofunción de \hat{H}_0 . El método MS-CASPT2 utiliza un espacio de referencia multidimensional formado por dos o más estados CASSCF. Se construye un hamiltoniano efectivo donde todos los elementos diagonales corresponden a las energías CASPT2 y los elementos fuera de la diagonal contemplan el acoplamiento a segundo orden en la energía de correlación dinámica de los estados de interés. De este modo, todos los estados de una simetría dada se pueden tratar simultáneamente, incluyendo los efectos de correlación sobre las funciones de referencia CASSCF.

Capítulo 4

Métodos Relativistas

El estudio de elementos pesados como los de la serie lantánida exige, entre otros requisitos, tener en cuenta los efectos relativistas. Estos efectos son muy importantes y sin ellos numerosas propiedades, como por ejemplo los espectros electrónicos o las transiciones $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ prohibidas, medidas en sólidos dopados con lantánidos,⁶⁶⁻⁶⁸ no pueden ser ni explicadas ni entendidas.

Podemos dividir los efectos relativistas en dos grupos, *a*) los efectos relativistas escalares o independientes del espín, responsables de la contracción y expansión de las capas *d* y *f* y *b*) los efectos relativistas espín-órbita.⁶⁹

Un efecto relativista escalar es el aumento de la masa de un electrón cuando su velocidad se acerca a la velocidad de la luz. Aquellos electrones que se encuentren cercanos al núcleo experimentan un aumento en su energía cinética aumentando con ello su masa. Si se trata de un elemento pesado como un lantánido, ese aumento es considerable y se moverá a una fracción sustancial de la velocidad de la luz, lo que manifestará la necesidad de usar tratamiento relativista para esta situación. Además, el radio de Bohr, Ecuación 4.1, disminuye a medida que aumenta la masa, de este modo las capas *s* de los átomos van a sufrir una contracción:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{mZe^2} \quad (4.1)$$

Esta contracción hace que las capas más externas *d* y *f* experimenten una expansión relativista, como consecuencia del apantallamiento provocado por las capas internas contraídas, desestabilizándose. Estos dos efectos, de contracción y expansión, fueron detectados por primera vez por Sommerfeld en 1916.⁷⁰

El otro tipo de efecto relativista es el acoplamiento espín-órbita. Clásicamente, este fenómeno puede ser considerado como una interacción entre el espín y el momento angular del electrón. En un tratamiento relativista ni el momento angular orbital *l*, ni el momento angular de espín *s* son buenos números cuánticos, es *j*, definido como $j = l + s$, el número cuántico que nos permite caracterizar a los electrones bajo los efectos del acoplamiento espín-órbita.

La importancia de los efectos relativistas ha dado lugar a un gran esfuerzo en el desarrollo de métodos computacionales *ab initio*, capaces de tratar estos efectos de forma

eficiente, al mismo tiempo que las demás interacciones de igual relevancia en estos sistemas, como la correlación electrónica. De esta forma, se han desarrollado métodos muy sofisticados de CI con todos los electrones y métodos Coupled-Cluster de cuatro componentes basados en la ecuación de Dirac-Hartree-Fock,³⁰⁻³⁴ así como métodos ECP⁷¹ y SO-CI^{72,73} más sencillos, entre los que se encuentra el método WB-AIMP descrito en el Capítulo 6 y usado en los cálculos de este trabajo.

El método Dirac-Hartree-Fock (DHF) es el método de referencia para tratar los efectos relativistas dentro de cálculos *ab initio*. No obstante, estos cálculos de cuatro componentes son muy caros, computacionalmente hablando, a la hora de tratar problemas como los elementos pesados. Para afrontar éstos, se desarrollaron métodos *ab initio* que permitan desacoplar las componentes de la ecuación de Dirac. Entre estas técnicas encontramos la transformación de Foldy-Wouthuysen^{35,36} o la de Douglas y Kroll,³⁷ o bien el método de Cowan-Griffin³⁸ que da lugar a la formulación relativista independiente del espín CG-AIMP⁷⁴⁻⁷⁶ o el método de Wood-Boring³⁹ que lleva a la formulación de WB-AIMP⁴⁰ dependiente del espín.

4.1. Transformación de Lorentz

La mecánica clásica se basa en sistemas de referencia inerciales, en particular aquellos en los que la velocidad es constante. El principio de relatividad de Galileo nos muestra que las leyes físicas son invariantes respecto del sistema inercial que tomemos. Supongamos dos sistemas K y K' que se mueven uno respecto del otro con una velocidad constante v relativa al primer sistema. Si ambos sistemas parten inicialmente a $t = 0$, entonces sus coordenadas están relacionadas por la transformación de Galileo:⁶⁹

$$\begin{aligned}x &= x' + vt' \\ y &= y' \\ z &= z'\end{aligned}\tag{4.2}$$

donde x, y y z corresponden a las coordenadas espaciales. Asumimos que el tiempo es idéntico en ambos sistemas $t = t'$, es decir, que el intervalo de tiempo entre dos eventos debe ser el mismo sin importar el sistema de referencia que estemos usando. Es la idea de tiempo absoluto lo que distingue la mecánica clásica de la relativista.

En el siglo XIX, Maxwell condensó las ecuaciones del electromagnetismo en un conjunto de cuatro ecuaciones conocidas como las ecuaciones de Maxwell. Sin embargo, al contrario que las ecuaciones de la física newtoniana, no permanecían invariantes frente a las transformaciones de Galileo. Lorentz observó que las ecuaciones de Maxwell eran invariantes frente a otro tipo de transformación:

$$\begin{aligned}
x &= \frac{x' + Vt'}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \\
y &= y' \\
z &= z' \\
t &= \frac{t' + Vx'/c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}
\end{aligned} \tag{4.3}$$

siendo v , la velocidad del sistema y c , la velocidad de la luz.

Las transformaciones de Lorentz pueden ser introducidas asumiendo dos postulados básicos. Estos postulados forman parte de la teoría de la relatividad formulada por Einstein y son: i) las leyes de la física son idénticas en todos los sistemas de referencia inerciales y ii) la velocidad de la luz (en el espacio) es una constante universal, independiente de cualquier movimiento relativo de la fuente y el observador. Los elementos básicos de esta teoría fueron sugeridos por Poincaré y Einstein. Basándose en estos postulados demostraron que las leyes de la física permanecen invariantes a las transformaciones de Lorentz. Los experimentos de Michelson y Morley determinaron, en 1887, que la velocidad de la luz era independiente del sistema de referencia y de la dirección de propagación, verificando las hipótesis de Einstein.

Esta mecánica dió lugar a la conocida ecuación $E = mc^2$, y la ley de que ningún objeto puede viajar a una velocidad mayor que la velocidad de la luz. Esto implica que la masa de un objeto no permanece constante sino que a velocidades cuyo valor sea una fracción significativa de la velocidad de la luz, la masa de ese objeto se ve incrementada según dicha fórmula.

4.2. Mecánica cuántica relativista

A continuación explicaremos los conceptos básicos para el desarrollo de la teorías relativistas que usaremos en nuestro método. Dentro del marco de la mecánica cuántica relativista podemos representar la energía como:

$$E^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4 \quad o \quad E = c \sqrt{p^2 + m^2 c^2} \tag{4.4}$$

Si aplicamos las siguientes transformaciones:

$$E \rightarrow i\hbar \partial / \partial t \tag{4.5}$$

$$p_x \rightarrow -i\hbar \partial / \partial x$$

llegamos a la expresión relativista de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$i \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = \sqrt{-c^2 \nabla^2 + m_0^2 c^4} \Psi(r, t) \tag{4.6}$$

Esta ecuación presenta ciertas dificultades. La primera de todas es la interpretación del operador raíz cuadrada. Por ejemplo, si usamos expansiones de Taylor nos llevaría a una ecuación que contiene todas las potencias del operador derivada y a una teoría no local. Estas teorías son muy difíciles de manejar y presentan una versión de la ecuación de Schrödinger poco atractiva y totalmente asimétrica. Para solucionar esto, usaremos la expresión del cuadrado de la energía, E^2 , que da lugar a la ecuación de Klein-Gordon:^{77, 78}

$$-\frac{\partial^2 \Psi(r, t)}{\partial t^2} = (-c^2 \nabla^2 + m_0^2 c^4) \Psi(r, t) \quad (4.7)$$

La ecuación de Klein-Gordon también presenta algunas desventajas, como por ejemplo, la existencia de soluciones negativas de la energía, que llevan a densidades de probabilidad negativas. Además, esta ecuación no contiene información del espín, lo cual supone una gran desventaja a la hora de describir una función de onda electrónica.

4.2.1. Ecuación de Dirac

Dado que la ecuación de Klein-Gordon presenta ciertos inconvenientes, debemos encontrar otra ecuación alternativa que subsane estos problemas. Dirac argumentó la necesidad de que la coordenada temporal apareciera como primera derivada, y como consecuencia, también lo hicieran las coordenadas espaciales con el objetivo de preservar la equivalencia relativista entre el espacio y el tiempo.

Aceptando la forma general de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo no relativista:

$$-i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (4.8)$$

y buscando un operador \hat{H} , tal que, la ecuación fuera invariante ante transformaciones de Lorentz, Dirac obtuvo la siguiente ecuación dependiente del tiempo:

$$-i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}_D \Psi \quad (4.9)$$

que en su forma independiente del tiempo es:

$$\hat{H}_D \Psi = E \Psi \quad (4.10)$$

Ésta es lineal en la primera derivada con respecto al tiempo y nos permite introducir la noción de estado estacionario. Además, Dirac también condicionó la búsqueda del hamiltoniano adecuado, exigiendo que sus soluciones fueran también soluciones de la ecuación de Klein-Gordon, dando lugar a:

$$(p_0 + \alpha_x p_x + \alpha_y p_y + \alpha_z p_z + \beta m_0 c) \times (p_0 - \alpha_x p_x - \alpha_y p_y - \alpha_z p_z - \beta m_0 c) \Psi = 0 \quad (4.11)$$

donde $p_0 = \frac{1}{c} E = \frac{i}{c} \frac{\partial}{\partial t}$.

Los valores para las α y las β se obtuvieron mediante cálculos directos, igualando los factores de la diagonal a uno, y todos los factores de fuera de la diagonal a valor cero.

Teniendo en cuenta estas condiciones, las α y las β resultan no ser números, sino matrices de dimensión 4×4 que no conmutan entre sí, de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}\alpha_x &= \begin{pmatrix} 0 & \sigma_x \\ \sigma_x & 0 \end{pmatrix} & \alpha_y &= \begin{pmatrix} 0 & \sigma_y \\ \sigma_y & 0 \end{pmatrix} \\ \alpha_z &= \begin{pmatrix} 0 & \sigma_z \\ \sigma_z & 0 \end{pmatrix} & \beta &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (4.12)$$

donde las matrices σ son las matrices de espín de Pauli:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

y las matrices 1 y 0 son la matriz unidad y la matriz de ceros de dimensión (2×2) .

Las matrices de Pauli cumplen las siguientes relaciones de conmutación:

$$\begin{aligned}[\sigma_x, \sigma_y] &= -2i\sigma_z \\ [\sigma_y, \sigma_z] &= -2i\sigma_x \\ [\sigma_z, \sigma_x] &= -2i\sigma_y\end{aligned}\quad (4.14)$$

Así, la ecuación:

$$(p_o - \underline{\alpha}p - \beta m_0 c)\Psi = 0 \quad (4.15)$$

es la que se conoce como ecuación de Dirac,⁷⁹⁻⁸² en la que $\underline{\alpha}$ se define como:

$$\underline{\alpha} = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z) = \begin{pmatrix} 0 & \underline{\sigma} \\ \underline{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

y la matriz $\underline{\sigma}$ presenta la siguiente forma:

$$\underline{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) \quad (4.17)$$

La ecuación de Dirac es dependiente del espín, y puede describir una partícula con espín 1/2, además de ser invariante frente a las transformaciones de Lorentz. Para estados estacionarios, la ecuación de Dirac es la siguiente:

$$(\underline{\alpha}p + \beta m_0 c)\Psi = E\Psi \quad (4.18)$$

cuya forma abreviada es la descrita en la Ecuación (4.10). Ésta la podemos expresar en bloques 2×2 , como:

$$\begin{pmatrix} m_0 c^2 1 & c\underline{\sigma}p \\ c\underline{\sigma}p & -m_0 c^2 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi^+ \\ \psi^- \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi^+ \\ \psi^- \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

Esta ecuación es un conjunto de cuatro ecuaciones diferenciales acopladas, donde

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi^+ \\ \psi^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_1^+ \\ \psi_2^+ \\ \psi_1^- \\ \psi_2^- \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

es la función de onda, la cual es un espinorbital de 4 componentes, denominado *spinor*. Dicho *spinor* contiene dos componentes "grandes", ψ^+ , las cuales se corresponden con las funciones no relativistas para los espines α y β en el límite $c \rightarrow \infty$, y dos componentes "pequeñas", ψ^- , que se anulan en el límite no relativista, donde los signos $+$ y $-$ denotan energías positivas y negativas.

Las autofunciones de la ecuación de Dirac son también soluciones de la ecuación de Klein-Gordon, y por lo tanto admiten energías positivas y negativas, las cuales están asociadas a estados electrónicos y positrónicos respectivamente. Si consideramos electrones con velocidad despreciable frente a c , entonces $c\sigma p \approx 0$, el hamiltoniano 4×4 de la Ecuación 4.19 es diagonal y las soluciones son:

$$\begin{pmatrix} \psi^+ \\ 0 \end{pmatrix} \quad y \quad \begin{pmatrix} 0 \\ \psi^- \end{pmatrix} \quad (4.21)$$

con energías m_0c^2 y $-m_0c^2$ respectivamente, correspondientes a estados electrónicos y positrónicos puros. Sin embargo, si p no es nulo, entonces se produce una mezcla de estados electrónicos y positrónicos. Para los estados electrónicos, la componente "grande" es mayoritaria frente a la "pequeña", $\Psi^+ \gg \Psi^-$, mientras que para estados positrónicos $\Psi^- \gg \Psi^+$. La solución de la ecuación de Dirac contiene, por tanto, espinorbitales positrónicos, con energías próximas a $-m_0c^2$, y espinorbitales electrónicos, con energía cercana a m_0c^2 .

4.2.2. Transformación de Foldy-Wouthuysen

La ecuación de Dirac presenta ciertas desventajas por el hecho de ser una ecuación de cuatro componentes. Debido a que sólo nos interesan, desde el punto de vista químico, las energías positivas, sería conveniente desacoplar los componentes positivos y negativos y así, reducir la ecuación de Dirac a una ecuación de dos componentes:

$$H_D = \begin{pmatrix} \sim m_0c^2 1 & \sim 0 \\ \sim 0 & \sim -m_0c^2 1 \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

La reducción a dos componentes puede llevarse a cabo mediante la transformación de Foldy-Wouthuysen,³⁵ eliminando los bloques no diagonales del hamiltoniano. No existe ninguna transformación unitaria que desacople la ecuación de Dirac de una manera exacta, excepto en el caso especial del electrón libre, por lo que el hamiltoniano de dos componentes se genera mediante una serie de transformaciones unitarias, en las cuales los términos de acoplamiento son eliminados de manera progresiva.

La transformación de Foldy-Wouthuysen busca una matriz unitaria U que transforme el hamiltoniano y el *spinor*:

$$\begin{aligned}\Psi' &= U\Psi \\ H_D' &= UH_DU^\dagger\end{aligned}\quad (4.23)$$

Siendo la matriz unitaria:

$$U = e^{iS} = \begin{pmatrix} 1\cos\theta & \frac{\sigma p}{p}\sin\theta \\ -\frac{\sigma p}{p}\sin\theta & 1\cos\theta \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

donde

$$S = -i\beta\frac{\sigma p}{p}\theta \quad (4.25)$$

Mediante la transformación de Foldy-Wouthuysen se consigue el bloqueo exacto del hamiltoniano únicamente para el caso de un electrón libre. En presencia de un campo externo \hat{V} , el bloqueo no es exacto, siendo el bloque 2×2 hasta segundo orden en $1/c^2$ el llamado hamiltoniano de Pauli:

$$H_D' = mc^2 + \hat{H}_{nr} + \hat{H}_{mv} + \hat{H}_{Dar} + \hat{H}_{SO} \quad (4.26)$$

en el que cada término es:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{nr} &= \frac{p^2}{2m} + \hat{V} \\ \hat{H}_{mv} &= -\frac{p^4}{8m^3c^2} \\ \hat{H}_{Dar} &= -\frac{1}{8m^2c^2}(p^2\hat{V}) \\ \hat{H}_{SO} &= \frac{1}{4m^2c^2}\underline{\sigma}(p\hat{V} \times p)\end{aligned} \quad (4.27)$$

El primer operador, \hat{H}_{nr} es el hamiltoniano no relativista, el segundo operador, \hat{H}_{mv} , es el término masa-velocidad, \hat{H}_{Dar} es el término de Darwin,⁸³ y el último operador, \hat{H}_{SO} , describe la interacción espín-órbita.

El término de masa-velocidad, \hat{H}_{mv} , es una corrección a la energía cinética debido al cambio en la masa que experimentan los electrones como consecuencia de su elevada velocidad. El término de Darwin, \hat{H}_{Dar} , representa el acoplamiento entre el momento y el campo externo. Aunque no tiene una interpretación física directa, puede considerarse una corrección relativista al potencial externo de las cargas puntuales nucleares cuando $V_{ext} = \frac{-Z}{r}$, corrigiendo la interacción clásica de Coulomb para tener en cuenta la difusión de la carga del electrón producida por el movimiento altamente oscilante del electrón libre

(efecto denominado *Zitterbewegung*⁶⁹). El acoplamiento espín-órbita, \hat{H}_{SO} , representa la interacción entre el espín del electrón y el campo magnético que éste experimenta por su movimiento relativo al campo eléctrico creado por el núcleo que acopla el momento angular de espín y el momento angular orbital.

Los términos relativistas del hamiltoniano de Pauli hacen que éste no sea variacionalmente estable, de modo que hay que utilizar teoría de perturbaciones en los cálculos con este hamiltoniano.

4.2.3. Transformación de Douglas-Kroll

Como alternativa a la transformación de Foldy-Wouthuysen para evitar el colapso variacional al que conducen los operadores relativistas del hamiltoniano de Pauli obtenidos a partir de dicha transformación, Douglas y Kroll propusieron una generalización de dicha transformación³⁷ para desacoplar y reducir a dos componentes la ecuación de Dirac.

El primer paso de la transformación Douglas-Kroll (DK), es una transformación similar a la del hamiltoniano de Dirac con un campo externo para un electrón libre. A continuación, los elementos de fuera de la diagonal son reducidos mediante una serie de sucesivos pasos mediante la siguiente transformación unitaria:

$$U_n = (1 + \hat{W}_n^2)^{1/2} + \hat{W}_n \quad (4.28)$$

donde \hat{W} es un operador antihermítico. De esta manera, se llega a una ecuación de dos componentes, y al denominado hamiltoniano *no-pair* de Douglas-Kroll, el cual es variacionalmente estable:

$$\hat{H}_{DK} = \sum_i (\hat{E}_i + \hat{V}_{DK,i}^{sf} + \hat{V}_{DK,i}^{SO}) \quad (4.29)$$

donde los términos \hat{V} independientes del espín y espín-órbita presentan una forma bastante compleja, que dependen de los siguientes operadores:

$$\begin{aligned} \hat{E}_i &= \sqrt{\hat{p}_i^2 + m^2 c^2} & \hat{A}_i &= \sqrt{\frac{\hat{E}_i + mc^2}{2\hat{E}_i}} \\ \hat{R}_i &= \frac{c\hat{p}_i}{\hat{E}_i + mc^2} & \hat{B}_i &= \frac{c\hat{A}_i}{\hat{E}_i + mc^2} \end{aligned} \quad (4.30)$$

4.2.4. Hamiltonianos multielectrónicos

La extensión de la ecuación de Dirac para un átomo hidrogenoide a un sistema multielectrónico no es directa. Por analogía con la ecuación de Schrödinger no relativista, es posible formular una ecuación para estos casos, el hamiltoniano de Dirac-Coulomb, que presenta la siguiente forma:

$$H_{DC} = \sum_i^n h_i + \sum_{ij}^n g_{ij} + \sum_{AB}^N V_{AB} \quad (4.31)$$

donde h_i es el hamiltoniano de Dirac monoeléctrico, el cual incluye las atracciones nucleares, $g_{ij} = r_{ij}^{-1}$ es la interacción de Coulomb entre los electrones y $V_{AB} = Z_A Z_B / R_{AB}$ son los términos de repulsión internuclear, los cuales pueden ser tratados como una constante. De esta manera, los efectos monoeléctricos se tratan de forma relativista, mientras que los efectos bielectrónicos se tratan de manera no relativista mediante el operador bielectrónico de Coulomb, g_{ij} . Para situaciones en las que se requiere una representación relativista más precisa de la interacción interelectrónica, hay que recurrir a la representación de primer orden que viene dada por el operador de Breit:^{84,85}

$$\hat{g}_{ij}^{Breit} = \frac{1}{r_{ij}} - \left\{ \frac{\underline{\alpha}_i \underline{\alpha}_j}{2r_{ij}} + \frac{(\underline{\alpha}_i r_{ij})(\underline{\alpha}_j r_{ij})}{2r_{ij}^3} \right\} \quad (4.32)$$

Incluyendo este término en la ecuación de Dirac-Coulomb, obtendremos el hamiltoniano de Dirac-Coulomb-Breit:

$$\hat{H}_{DCB} = \sum_i (c \underline{\alpha}_i p_i + \hat{V}_i + \beta_i m c^2) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i < j} \left\{ \frac{\underline{\alpha}_i \underline{\alpha}_j}{2r_{ij}} + \frac{(\underline{\alpha}_i r_{ij})(\underline{\alpha}_j r_{ij})}{2r_{ij}^3} \right\} \quad (4.33)$$

desde el cual, aplicando la transformación de Foldy-Wouthuysen, obtendremos el hamiltoniano de Breit-Pauli:

$$\hat{H}_{BP} = \sum_i \hat{h}_i^{Pauli} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{4m^2 c^2} \sum_{i < j} \frac{(r_{ij} \times p_j)(\underline{\sigma}_i + 2\underline{\sigma}_j)}{r_{ij}^3} \quad (4.34)$$

Estos hamiltonianos son aproximados, ya que en ellos no tenemos en cuenta las interacciones espín-espín y órbita-órbita. La aproximación general más sencilla consiste en incluir los términos relativistas de masa-velocidad, \hat{H}_{mv} , de Darwin, \hat{H}_{Dar} , y de espín-órbita, \hat{H}_{SO} , como una perturbación del hamiltoniano no relativista de la ecuación de Schrödinger.

En sistemas con electrones desapareados es necesario incluir la interacción espín-órbita. Esto implica la utilización de métodos *multi-state*, lo que hace que se tengan que estimar los efectos relativistas de forma perturbativa. Para ello aplicamos la teoría de perturbaciones Rayleigh-Schrödinger a la Ecuación 4.26, con la limitación de que sólo podemos llevar la perturbación hasta primer orden, ya que la ecuación anterior se obtuvo truncando expansiones a primer orden.

El hamiltoniano de Dirac-Coulomb puede usarse variacionalmente, dando lugar a lo que se conoce como métodos *ab initio* de cuatro componentes. En estos métodos, los *spinors* monoeléctricos se desarrollan como una combinación lineal de *spinors* de base. En comparación con los métodos no relativistas, la complejidad numérica es mucho mayor y tienen problemas básicos específicos como el colapso de las soluciones que corresponden a estados positrónicos.

Dentro de los métodos *ab initio* de dos componentes, el hamiltoniano de Douglas-Kroll es el más utilizado, el cual también es variacionalmente estable. En éstos, el problema del colapso variacional queda solucionado desarrollando los componentes grandes en una base. La complejidad numérica sigue siendo mayor que en los métodos no relativistas, pero menor que en el caso de los métodos relativistas de cuatro componentes.

4.2.5. Hamiltonianos relativistas Cowan-Griffin y Wood-Boring

Una de las aproximaciones que tratan todos los electrones y que reducen significativamente el esfuerzo computacional que supone resolver las ecuaciones de Dirac en el contexto Hartree-Fock con espinorbitales de cuatro componentes, es el método propuesto por Cowan y Griffin,³⁸ y por Wood y Boring,³⁹ basado en la formulación de un hamiltoniano que da lugar a las mismas soluciones de la ecuación de Dirac en el caso de átomos hidrogenoides, y formalmente parecido a la ecuación de Pauli.⁶⁹

Cowan y Griffin y Wood y Boring propusieron hamiltonianos relativistas escalares y espín-órbita aproximados, para dar lugar a soluciones aproximadas de las ecuaciones del método DHF. Partiendo de la ecuación de Dirac para átomos hidrogenoides, incorporaron los efectos relativistas dentro de los esquemas de cálculo no relativistas, por medio de generalizaciones de los operadores masa-velocidad y de Darwin de la ecuación de Pauli. Cowan y Griffin obtuvieron el siguiente hamiltoniano aproximado para un electrón en un campo atómico central:

$$\left\{ -\frac{d^2}{2dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{V}(r) + \hat{V}_{mv,nl} + \hat{V}_{Dar,nl} \right\} G_{nl}(r) = \epsilon_{nl} G_{nl}(r) \quad (4.35)$$

con

$$\hat{V}_{mv,nl} = -\frac{\alpha^2}{4}(\epsilon_{nl} - V)^2 \quad (4.36)$$

$$\hat{V}_{Dar,nl} = -\frac{\alpha^2}{2[2 + \alpha^2(\epsilon_{nl} - V)]} \frac{dV}{dr} \left(\frac{1}{G_{nl}} \frac{dG_{nl}}{dr} - \frac{1}{r} \right) \quad (4.37)$$

Exceptuando los dos operadores relativistas, $\hat{V}_{mv,nl}$ y $\hat{V}_{Dar,nl}$, esta ecuación es idéntica a la ecuación no relativista para las funciones radiales de un electrón en un campo central considerando $G_{nl}(r) = R_{nl}(r)/r$, siendo R_{nl} la parte radial de la función de onda ψ_{nlm} correspondiente a un electrón en un campo central. De esta manera, Cowan y Griffin propusieron añadir dichos operadores al operador de Fock no relativista, llegando a un conjunto de ecuaciones acopladas:

$$\left(\hat{F}_{NR} + \hat{V}_{mv,nl} + \hat{V}_{Dar,nl} \right) \psi_{nlm} = \epsilon_{nl} \psi_{nlm} \quad (4.38)$$

las cuales pueden resolverse autoconsistentemente por medio de procedimientos numéricos en los que son impuestas condiciones de contorno especiales, ver capítulo 6.

Aunque el efecto del acoplamiento espín-órbita no está representado en el hamiltoniano Cowan-Griffin, sí aparece de forma natural en su deducción. De esta manera, Wood y Boring extendieron esta línea de aproximación al tratamiento de los efectos de acoplamiento espín-órbita, empleando los orbitales numéricos obtenidos por medio de la Ecuación 4.38 para generar los operadores espín-órbita:

$$V_{SO,nl} \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}} = \frac{\alpha^2}{[2 + \alpha^2(\epsilon_{nl} - V)]} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}} \quad (4.39)$$

Este operador espín-órbita se añade a la contribución monoelectrónica del hamiltoniano Cowan-Griffin y pueden emplearse en métodos de campo autoconsistente (SCF) de dos componentes, en métodos de interacción de configuraciones espín-órbita (SO-CI), o en métodos perturbativos.

Capítulo 5

Correlación dinámica y acoplamiento espín-órbita

5.1. Introducción

Los métodos *ab initio* de acoplamiento espín-órbita en dos pasos han sido propuestos como un acuerdo razonable entre precisión y economía en cálculos de estructura electrónica donde tanto la correlación electrónica como el acoplamiento espín-órbita son importantes.⁸⁶⁻⁸⁸ Estos métodos aparecen como respuesta al problema asociado al hecho de que la pérdida de la simetría de espín provocan que las matrices de la interacción de configuraciones (CI) sean mucho mayores en hamiltonianos espín-órbita que en hamiltonianos independientes del espín. Estos métodos se basan en dos ideas, la primera es que la correlación electrónica dinámica y el acoplamiento espín-órbita están, en gran parte, desacoplados en la mayoría de sistemas atómicos, moleculares y de estado sólido. La segunda idea radica en que éstos pueden ser considerados en dos pasos o etapas diferentes en el cálculo de la estructura electrónica dado que cada uno exige diferentes requisitos en términos del espacio de configuraciones electrónico. Este tratamiento fue aceptado e implementado en los primeros métodos de teoría de perturbaciones/CI⁷³ en dos pasos, en los que el primer paso consiste en un cálculo convencional con un hamiltoniano independiente del espín donde se incluye la correlación dinámica y en el segundo paso, se usa un hamiltoniano espín-órbita transfiriendo convenientemente los efectos de la correlación dinámica del cálculo previo bajo ciertas condiciones formales de las funciones de onda.

Más tarde, a partir de las ideas anteriores, Llusar *et al.*⁸⁶ formularon un hamiltoniano efectivo, simple y general, para ser usado en el segundo paso, en cálculos espín-órbita CI (con espacios relativamente pequeños) con todo tipo de bases multielectrónicas, ya fueran CI contraídas o CI descontraídas, bases determinantaes, espacio de configuraciones adaptadas del grupo doble, etc... Este hamiltoniano efectivo está construido a partir del hamiltoniano original más un operador que desplaza los autoestados de la parte independiente del espín del hamiltoniano, en un determinado espacio de configuraciones, a sus energías correctas. Este operador es denominado *operador de desplazamiento de estados independientes del espín* (*spin-free state shifting operator, sfss*).

Vallet *et al.* adoptaron el uso de este operador de desplazamiento en cálculos espín-órbita CI en dos pasos con un hamiltoniano efectivo en una base de determinantes descontráida (implementado en el paquete EPCISO),⁸⁷ mientras que Malmqvist *et al.* lo hizo en cálculos espín-órbita en dos pasos con interacción de estados en un espacio activo restringido, RASSI-SO⁸⁸ (implementado en el paquete MOLCAS).⁸⁹

5.2. Operadores de desplazamiento

La idea del desplazamiento de estados independientes del espín^a se origina por el hecho de que el desdoblamiento espín-órbita en átomos y moléculas está generado por dos factores:

1. La magnitud de los acoplamientos espín-órbita entre estados independientes del espín de un determinado sistema.
2. La diferencia de energía entre los estados independientes del espín.

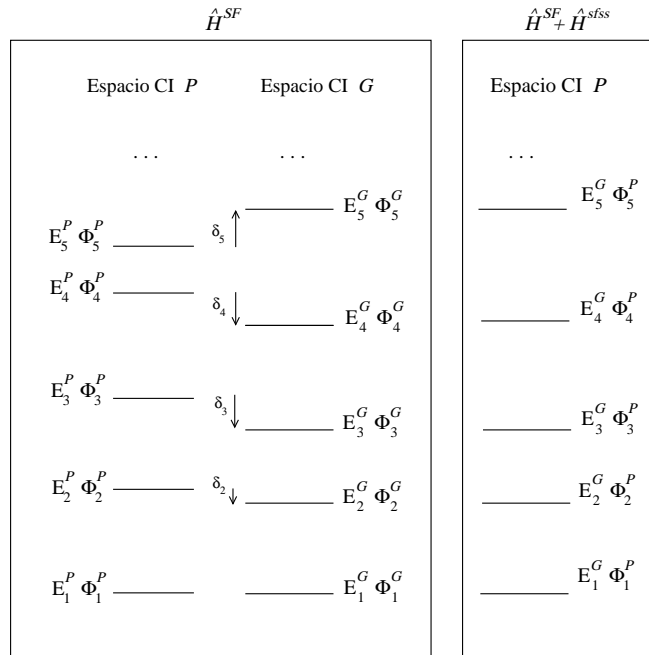


Figura 5.1: Representación esquemática de los autovalores y autofunciones CI de un hamiltoniano independiente del espín y un hamiltoniano con desplazamiento de estados independientes del espín

Sin embargo, la calidad de la descripción de las funciones de onda necesarias para el cálculo de ambos factores es diferente. Un cálculo CI con un espacio relativamente

^aDebe entenderse que el término usual *spin-free states* o estados independientes del espín se refiere a estados propios de hamiltonianos independientes del espín, por lo que dichos estados tienen un momento angular de espín total (S) bien definido.

pequeño, P , es suficiente para obtener los acoplamientos espín-órbita entre las autofunciones del hamiltoniano independiente del espín,⁹⁰ dado que las interacciones espín-órbita pueden ser representadas, como una aproximación buena, por términos monoelectrónicos efectivos y por lo tanto las configuraciones monoexcitadas dan la mayor contribución a los elementos de la matriz de espín-órbita. Por otra parte, para la obtención del espectro electrónico con buena calidad se requiere una descripción precisa de los efectos de correlación electrónica, y por tanto, un cálculo CI con un espacio mucho más grande, G . Tomemos la función de onda CI independiente del espín $\Phi_{iSM_s\Gamma_\gamma}^G$ con sus correspondientes autovalores $E_{iS\Gamma}^G$ para un espacio grande y otra función de onda $\Phi_{iSM_s\Gamma_\gamma}^P$ con autovalores $E_{iS\Gamma}^P$ para un espacio pequeño. S y M_s son los números cuánticos de espín, Γ y γ son las representaciones irreducibles del grupo puntual del sistema y una de sus subespecies respectivamente. i es un número ordinal que etiqueta diferentes niveles de energía con valores de $SM_s\Gamma_\gamma$ idénticos. Estos valores de i son elegidos siguiendo el orden energético de los niveles. Usando el espacio CI grande, G , para el cálculo de las diferencias de energía de los estados independientes del espín y el espacio pequeño, P , para el cálculo de los acoplamientos espín-órbita.

En los métodos de espín-órbita de dos pasos el hamiltoniano efectivo está construido por tres operadores: el hamiltoniano independiente del espín, \hat{H}^{SF} , el hamiltoniano de acoplamiento espín-órbita, \hat{H}^{SO} y un operador de desplazamiento de energía, \hat{H}^{sfss}

$$\hat{H}_{effect} = \hat{H}^{SF} + \hat{H}^{SO} + \hat{H}^{sfss} \quad (5.1)$$

$\hat{H}^{SF} + \hat{H}^{SO}$ es el hamiltoniano electrónico del sistema y \hat{H}^{sfss} es el operador de desplazamiento de estados independientes del espín definido como:

$$\hat{H}^{sfss} = \sum_{iSM_s\Gamma_\gamma} \delta_{iS\Gamma} |\Phi_{iSM_s\Gamma_\gamma}^P\rangle \langle \Phi_{iSM_s\Gamma_\gamma}^P| \quad (5.2)$$

con las constantes de desplazamiento $\delta_{iS\Gamma}$:

$$\delta_{iS\Gamma} = [E_{iS\Gamma}^G - E_{GS}^G] - [E_{iS\Gamma}^P - E_{GS}^P] \quad (5.3)$$

E_{GS}^G y E_{GS}^P son las energías CI del hamiltoniano independientes del espín de un estado de referencia (normalmente llamado, estado fundamental o *ground state*) correspondientes a los espacios CI G y P .

Esta definición del operador de desplazamiento \hat{H}^{sfss} es tal que, el hamiltoniano efectivo independiente del espín $\hat{H}^{SF} + \hat{H}^{sfss}$ tiene, en el espacio de configuraciones P , el mismo espectro de energía que el hamiltoniano \hat{H}^{SF} en el espacio de configuraciones G (figura 5.1). Éste es el espectro de energía independiente del espín apropiado para el cálculo de los acoplamiento espín-órbita. La elección del espacio configuracional P hace que las funciones de onda $\Phi_{iSM_s\Gamma_\gamma}^P$ sean las apropiadas para los acoplamientos, y dado que estas funciones de onda son las autofunciones de $\hat{H}^{SF} + \hat{H}^{sfss}$ en el espacio P , el hamiltoniano efectivo independiente del espín $\hat{H}^{SF} + \hat{H}^{sfss}$ es el adecuado para incluir los acoplamiento espín-órbita al añadirle el hamiltoniano \hat{H}^{SO} . Obtenemos así el hamiltoniano \hat{H}_{effect} que será representado en el espacio de configuraciones P con la seguridad de que las diferencias de energía entre los estados independientes del espín y los acoplamientos espín-órbita están bien calculados.

En este trabajo hemos usado como hamiltoniano $\hat{H}^{SF} + \hat{H}^{SO}$, un hamiltoniano de espín-órbita Wood-Boring AIMP, $\hat{H}^{WB-AIMP}$ construido a partir de un hamiltoniano independiente del espín Cowan-Griffin, $\hat{H}^{CG-AIMP}$ (6.11,6.19), más un operador de espín-órbita 6.24.

El sumatorio de la Ecuación 5.2 puede ser truncado, ya que el número de estados independientes del espín incluidos depende del problema en cuestión. Las funciones CI espín-órbita calculadas en el espacio P pueden ser expresadas como suma de funciones independientes del espín $\Phi_{iSM_S\Gamma_\gamma}^P$ incluídas en el operador de desplazamiento (calculado en el mismo espacio) más un residuo. La norma de dicho residuo se puede utilizar para estimar si se ha seleccionado un número de estados independientes del espín adecuado.

5.3. Criterio de desplazamiento de estados

Según vimos en la sección anterior, la técnica de los desplazamiento de los estados independientes del espín y sus argumentos son correctos siempre y cuando las funciones de onda del espacio grande G y las del espacio pequeño P estén asignadas correctamente, es decir, que un acoplamiento espín-órbita aproximado $\langle \Phi_{iSM_S\Gamma_\gamma}^P | \hat{H}^{SO} | \Phi_{iS'M'_S\Gamma'_\gamma}^P \rangle$ esté asociado a la diferencia de energía adecuada, $E_{iS\Gamma}^G - E_{jS'\Gamma'}^G$, porque ésta es la diferencia de energía que acompañaría al acoplamiento espín-órbita $\langle \Phi_{iSM_S\Gamma_\gamma}^G | \hat{H}^{SO} | \Phi_{iS'M'_S\Gamma'_\gamma}^G \rangle$ en un cálculo espín-órbita en un solo paso en el espacio grande G , el cual intentamos emular con un método en dos pasos.

Sin embargo, la elección del número i siguiendo el criterio del orden energético de los niveles con el mismo $SM_S\Gamma_\gamma$ no garantiza que la asignación de las energías a las funciones de onda correspondientes sea correcta. Esto ocurre cuando estados con igual simetría pero diferente naturaleza electrónica tienen cruces evitados y la localización de dichos cruces en los espacios G y P no coinciden. En estos casos, en las configuraciones situadas entre los cruces evitados en los espacios G y P , las funciones de onda de diferente naturaleza electrónica en ambos espacios están ligadas entre sí, si se usa el criterio del orden energético de los niveles (figura 5.2). Como resultado, los acoplamientos espín-órbita son incorrectos y por tanto los desdoblamientos de los niveles por efecto espín-órbita también lo son.

Para resolver este problema hay que usar un criterio diferente, el cual deber de tener en cuenta la naturaleza electrónica de las funciones de onda en los espacios G y P . Idealmente, la función de onda $\Phi_{iSM_S\Gamma_\gamma}^P$ debería asemejarse lo más posible a $\Phi_{iSM_S\Gamma_\gamma}^G$, por tanto, el criterio de máximo solapamiento es el más sencillo que nos permite resolver este problema. De acuerdo con él, no escogemos la función $\Phi_{iSM_S\Gamma_\gamma}^P$ como la función de onda del espacio P que tiene la i -ésima energía en la simetría $SM_S\Gamma_\gamma$, sino como aquella cuyo solapamiento con la función $\Phi_{iSM_S\Gamma_\gamma}^G$ sea máximo. En muchos de los casos, el examen del carácter configuracional de las funciones de onda es suficiente para resolver estas asignaciones.

En la Figura 5.2 (a), presentamos las curvas de energía potencial de dos niveles, $aSM_S\Gamma_\gamma$ y $bSM_S\Gamma_\gamma$, (negras y rojas respectivamente), con idénticos valores de $SM_S\Gamma_\gamma$, que por simplicidad denotaremos como a y b . Ambos niveles calculados en los espacios

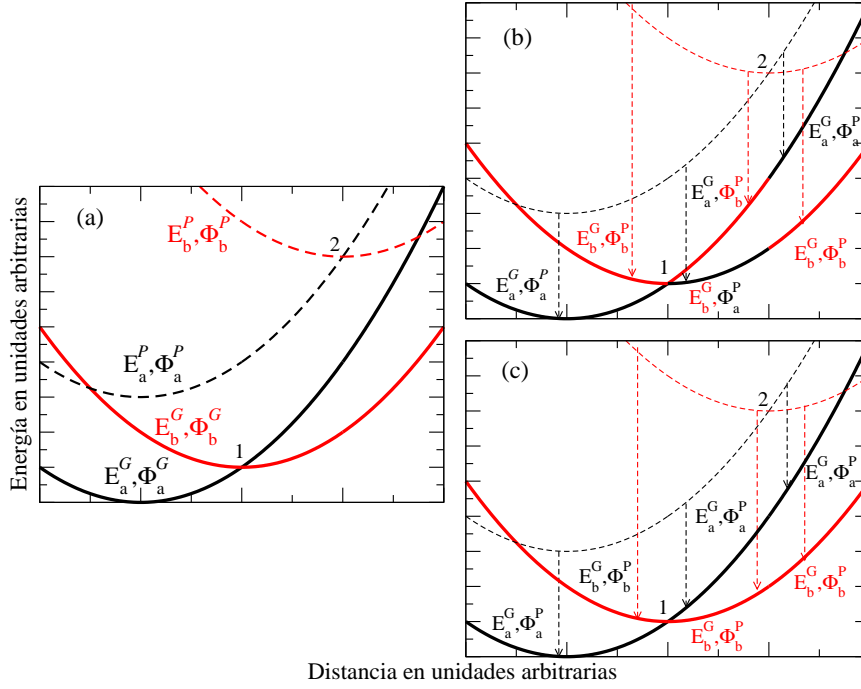


Figura 5.2: Curvas de energía potencial para dos estados con cruces evitados en diferentes espacios. (a) Líneas continuas corresponden al cálculo en el espacio G y discontinuas en el espacio P . En negro, presentamos las curvas correspondientes al estado a y en rojo las correspondientes al estado b . (b) Curvas correspondientes al desplazamiento de estados según el criterio de energía. (c) Curvas correspondientes al desplazamiento de estados según el criterio corregido.

G y P (líneas continuas y discontinuas respectivamente). E corresponde a la energía de cada estado y Φ a su función de onda correspondiente.

Supongamos que las curvas en el espacio G tienen un cruce evitado en el punto 1 y las curvas de los mismos niveles en el espacio P en el punto 2, y además, las distancias a las que tienen lugar ambos cruces no coinciden. En los resultados del espacio G el estado a se encuentra por debajo del estado b en energía hasta el punto 1 y su situación se invierte pasado dicho punto. Del mismo modo ocurre en el espacio P antes y después del punto 2. Tenemos pues, dos naturalezas electrónicas diferentes que conducen a dos distancias de equilibrio muy diferentes y con un cruce evitado en cada espacio.

Los cálculo espín-órbita del segundo paso con el hamiltoniano efectivo (Ecuación 5.1) usando los desplazamientos energéticos convencionales regidos por el orden de energías (Figura 5.2, b), llevan a una asignación errónea entre las funciones de onda y las energías de los espacios G y P en la zona situada entre los puntos 1 y 2. Se puede observar que se han invertido la naturaleza de las funciones en el espacio G mientras que las del espacio P se mantienen igual. El operador de desplazamiento correspondiente sería:

$$\delta_a | \Phi_b^P \rangle \langle \Phi_b^P | + \delta_b | \Phi_a^P \rangle \langle \Phi_a^P |, \quad (5.4)$$

asignando el desplazamiento δ_a a las funciones Φ_b^P y viceversa, erróneamente.

El criterio de máximo solapamiento (Figura 5.2, c) implica que entre los puntos 1 y 2 las funciones de onda Φ_a^P y Φ_b^P , del espacio P , serán las autofunciones de los estados b y

a respectivamente (en vez de a y b) mientras que las constantes de desplazamiento δ_a y δ_b se mantienen igual:

$$\delta_a | \Phi_a^P \rangle \langle \Phi_a^P | + \delta_b | \Phi_b^P \rangle \langle \Phi_b^P |, \quad (5.5)$$

asignándose correctamente funciones de onda y energías.

Este hecho fue detectado y analizado por primera vez en nuestro grupo, en el estudio de SrCl_2 (ver Capítulo 10) dopado con Yb^{2+} . En este sistema, para los estados de simetría 1^1T_{1u} se observaban cruces evitados en las curvas correspondientes a los cálculos independientes del espín CI en el espacio pequeño (Figura 5.3, a), mientras que en los cálculos independientes del espín CASPT2 (Figura 5.3, b) no se observaban. La incorrecta asignación de los estados provoca que aparezcan anomalías en las curvas de energía potencial en cálculos SO-CI (Figura 5.3, c), en especial para el estado $21T_{1u}$ potencialmente emisor, que afecta a las distancias de equilibrio y las frecuencias de vibración totalmente simétricas cuando se usa el criterio del orden de energía en los desplazamientos de estados. Estas anomalías se corrigieron al usar el nuevo criterio de máximo solapamiento (Figura 5.3, d).

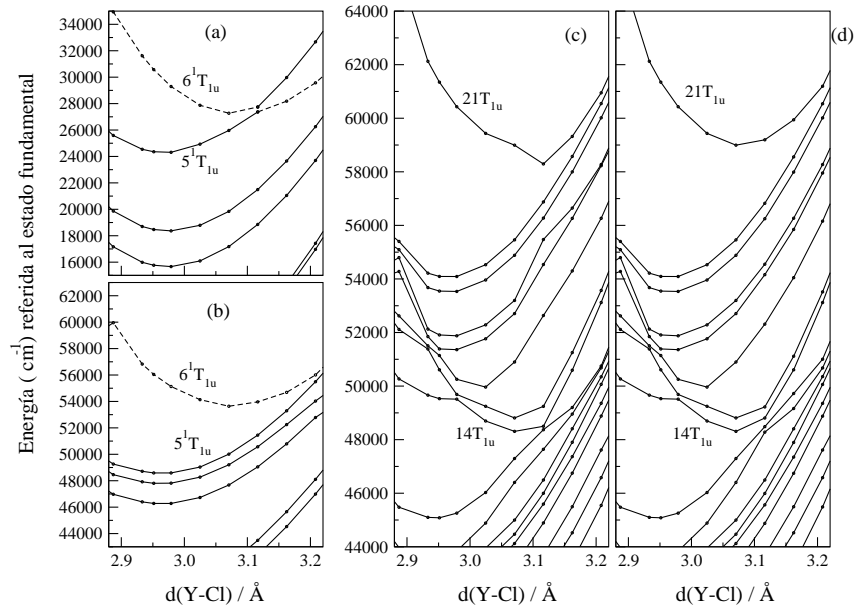


Figura 5.3: Niveles energéticos del cluster $(\text{YbCl}_8)^{6-}$ embebido en el cristal SrCl_2 en función de la distancia. (a) Niveles 1^1T_{1u} en cálculos CI independientes del espín (espacio pequeño P). Niveles 1^1T_{1u} en cálculos CASPT2 independientes del espín (espacio grande G). En (a) y en (b) las líneas continuas indican funciones de onda con carácter dominante $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ y las líneas discontinuas funciones de onda de carácter dominante $4f^{13}6s^1$. (c) y (d) Niveles T_{1u} de los cálculos espín-órbita CI con estados independientes del espín desplazados: (c) corresponden al criterio habitual regido por el orden energético de cada representación irreducible espacial y de espín, (d) corresponden al nuevo criterio regido por el carácter de las funciones independientes del espín.

5.4. *Energy level shift in two-step spin-orbit coupling ab initio calculations*

Energy level shifts in two-step spin-orbit coupling *ab initio* calculations

Goar Sánchez-Sanz

Departamento de Química, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

Zoila Barandiarán and Luis Seijo*

Departamento de Química, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain and

Instituto Universitario de Ciencia de Materiales Nicolás Cabrera,

Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

(Dated: June 10, 2010)

Abstract

We point out a problem with two-step spin-orbit *ab initio* calculations in which the energy levels of spin-orbit free Hamiltonians are shifted as a means to including dynamic correlations at low cost in small spin-orbit configuration interaction calculations. The usual shifts driven by the energy order of the states can lead to anomalous results when avoided crossings exist with significant change of wave function character, which take place at different nuclear positions in the configurational spaces of the first and the second steps. In these cases, the shifts of the spin-orbit free energy levels must be assigned according to the characters of the wave functions.

PACS numbers: 31.15.A-, 31.15.aj, 31.15.am

*Corresponding author; Electronic address: luis.seijo@uam.es

I. INTRODUCTION

Two-step spin-orbit coupling methods have been proposed -and are presently under use- as a means of achieving a reasonable balance between accuracy and economy in electronic structure calculations in which both dynamic correlation and spin-orbit coupling are important effects.^{1,2,3} These methods appeared as an answer to the problem associated with the fact that spin symmetry breaking leads to much larger configuration interaction (CI) matrices to handle with spin-orbit Hamiltonians than with spin-free Hamiltonians. They are based on two ideas: first, that dynamic electron correlation and spin-orbit coupling are largely uncoupled in a vast majority of atomic, molecular, and solid state systems, and, second, that these two effects can be considered in two different steps of the electronic structure calculation because they pose very different demands in terms of electronic configuration space. This has been recognized and implemented in early two-step perturbation theory/CI methods,⁴ in which a first step consisting on a conventional correlated calculation with a spin-free Hamiltonian was followed by a second step, where the spin-orbit Hamiltonian was used and the correlation effects from the first calculation were conveniently transferred under some formal conditions of the wave functions, like contracted CI.

Later, on the basis of the above ideas, Llusar⁵ formulated a simple, general, effective Hamiltonian to be used in the second step, in spin-orbit (relatively small) CI calculations with all types of many-electron basis sets, either contracted or uncontracted CI, determinantal, double group adapted configuration space, etc. This effective Hamiltonian is simply made of the original Hamiltonian plus an operator that shifts the eigenstates of the spin-free part of the Hamiltonian, within any configuration space, to their correct energies. This was called spin-free-state shifting operator. Vallet⁶ and Malmqvist⁷ adopted the use of such a shifting operator in a two-step uncontracted determinantal effective Hamiltonian spin-orbit CI method (implemented in EPCISO)⁸ and a two-step restricted-active-space state-interaction spin-orbit method, RASSI-SO⁹ (implemented in MOLCAS).¹⁰

In this letter, we point out that the usual calculations of the shifting constants in the spin-free-state shifting operator, that is, the energy shifts of the spin-orbit free levels, which are driven by their energy order within each irreducible representation, can lead to anomalous results when avoided crossings exist with significant change of character of the wave functions at each side. In these cases, the shifts of the spin-orbit free energy levels must be assigned

according to the character of the wave functions rather than according to their energy order.

II. METHOD AND RESULTS

Basically, in two-step spin-orbit methods an effective Hamiltonian is used which is made of three operators: the spin-free Hamiltonian \hat{H}^{SF} , the spin-orbit coupling Hamiltonian \hat{H}^{SO} , and the energy shift operator \hat{H}^{shift} ,

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}^{SF} + \hat{H}^{SO} + \hat{H}^{shift}. \quad (1)$$

$\hat{H}^{SF} + \hat{H}^{SO}$ is the regular Hamiltonian of the electronic system, \hat{H} , and \hat{H}^{shift} is defined as

$$\hat{H}^{shift} = \sum_{iSM_S\Gamma\gamma} \delta_{iS\Gamma} \mid \Phi_{iSM_S\Gamma\gamma}^{\mathcal{P}} \rangle \langle \Phi_{iSM_S\Gamma\gamma}^{\mathcal{P}} \mid, \quad (2)$$

with

$$\delta_{iS\Gamma} = [E_{iS\Gamma}^{\mathcal{G}} - E_{GS}^{\mathcal{G}}] - [E_{iS\Gamma}^{\mathcal{P}} - E_{GS}^{\mathcal{P}}]. \quad (3)$$

In equations 2 and 3, S and M_S are spin quantum numbers and Γ and γ are an irreducible representation of the system's symmetry group and one of its subspecies. i is an ordinal number used to label the different energy levels with the same values of $SM_S\Gamma\gamma$. The values of i are normally chosen following the energy order of the levels. \mathcal{G} stands for a configurational space of large size and \mathcal{P} stands for a configurational space of smaller size. The space \mathcal{G} is required to give the right correlation effects for the energy spectrum of \hat{H} and the space \mathcal{P} is required to give the right spin-orbit couplings between the eigenfunctions of the spin-free Hamiltonian \hat{H}^{SF} . This definition of \hat{H}^{shift} is such that the spin-orbit free effective Hamiltonian $\hat{H}^{SF} + \hat{H}^{shift}$ has, in the small configurational space \mathcal{P} , the same energy spectrum as \hat{H}^{SF} has in the large configurational space \mathcal{G} , as shown in Fig. 1. This is the right spin-orbit free energy spectrum for the calculation of spin-orbit splittings. The other basic ingredients for the calculation of these splittings are the spin-orbit couplings. The choice of the configurational space \mathcal{P} makes the wave functions $\Phi_{iSM_S\Gamma\gamma}^{\mathcal{P}}$ appropriate for the couplings. Now, since these wave functions are eigenfunctions of $\hat{H}^{SF} + \hat{H}^{shift}$ in \mathcal{P} , $\hat{H}^{SF} + \hat{H}^{shift}$ is the right spin-orbit free effective Hamiltonian to which the spin-orbit coupling Hamiltonian must be added in order to get a full effective Hamiltonian \hat{H}_{eff} that will be represented in the small configurational space \mathcal{P} .

At this point, we must recall that the previous arguments stand as long as the wave functions of the large space \mathcal{G} and of the small space \mathcal{P} have the correct parentage, which means that an approximate spin-orbit coupling $\langle \Phi_{iSM_S\Gamma\gamma}^{\mathcal{P}} | \hat{H}^{SO} | \Phi_{jS'M'_S\Gamma'\gamma'}^{\mathcal{P}} \rangle$ goes together with the right energy difference $E_{iS\Gamma}^{\mathcal{G}} - E_{jS'\Gamma'}^{\mathcal{G}}$, because this is the energy difference that would accompany the spin-orbit coupling $\langle \Phi_{iSM_S\Gamma\gamma}^{\mathcal{G}} | \hat{H}^{SO} | \Phi_{jS'M'_S\Gamma'\gamma'}^{\mathcal{G}} \rangle$ in the one-step spin-orbit calculation in the large space \mathcal{G} that the two-step calculation intends to mimic.

However, the choice of the ordinal number i following the energy order of the levels with the same $SM_S\Gamma\gamma$ does not guarantee the correct parentage we have just mentioned. This is the case when states of the same symmetry but with different electronic nature have avoided crossings and the location of the crossings in the \mathcal{G} and \mathcal{P} spaces do not coincide. In these cases, in the nuclear configurations between the avoided crossings in the \mathcal{G} and \mathcal{P} spaces, wave functions of different electronic nature in the two spaces are linked if the energy order of the levels is used as the linking criterion, which results in wrong spin-orbit couplings and, in consequence, in wrong spin-orbit splittings. In order to solve these problems, a different linking criterion must be used which takes into account the electronic nature of the \mathcal{G} and \mathcal{P} wave functions. Ideally, $\Phi_{iSM_S\Gamma\gamma}^{\mathcal{P}}$ should resemble $\Phi_{iSM_S\Gamma\gamma}^{\mathcal{G}}$ as much as possible. A maximum overlap criterion should be the simplest one for this purpose; according to it, $\Phi_{iSM_S\Gamma\gamma}^{\mathcal{P}}$ is not chosen as the wave function in space \mathcal{P} that has the i -th energy in the $SM_S\Gamma\gamma$ symmetry block, but as the one that has maximum overlap with $\Phi_{iSM_S\Gamma\gamma}^{\mathcal{G}}$. In many cases, inspection of the configurational character of the wave functions is sufficient to solve these assignments.

The comments in the previous paragraph are illustrated in Fig. 2. In this figure, we show energy levels of the $(\text{YbCl}_8)^{6-}$ cluster embedded in the solid host SrCl_2 as a function of the Yb-Cl distance.[?] These levels are a key to understanding the luminescence properties of the phosphor material Yb-doped SrCl_2 .[?] Panels (a) and (b) correspond to spin-orbit free results of the first step calculations, in particular to the $^1T_{1u}$ symmetry block of the group O_h , which is specially relevant because the $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u}$ are the only electric dipole allowed absorptions (the ground state is $^1A_{1g}$). (a) shows the small space \mathcal{P} results and (b) shows the large space \mathcal{G} results. [The \mathcal{G} calculation is a state-average complete-active-space self-consistent-field[?] multi-state second-order perturbation theory[?] calculation, SA-CASSCF/MS-CASPT2, with a CAS space made of 14 electrons in the 13 molecular orbitals with main character of Yb-4*f*, Yb-5*d*, and Yb-6*s* and all valence electrons correlated. The \mathcal{P} calculation is a MRCI(S) calculation with a multireference made of the restricted-active-

space $4f^{13}5d^1$ and $4f^{13}6s^1$.] It is clear that the \mathcal{P} calculation in (a) has an avoided crossing between the levels $5\ ^1T_{1u}$ and $6\ ^1T_{1u}$ at around 3.12 Å, whereas the same avoided crossing appears beyond 3.20 Å in the \mathcal{G} calculation in (b). In the \mathcal{G} results, up to 3.20 Å, $5\ ^1T_{1u}$ has a dominant character of the configuration $4f^{13}5d(t_{2g})^1$, whereas $6\ ^1T_{1u}$ has a dominant $4f^{13}6s^1$ character [$4f$, $5d(t_{2g})$, and $6s$ stand for $(\text{YbCl}_8)^{6-}$ molecular orbitals with main character Yb- $4f$, Yb- $5d$ of t_{2g} symmetry, and Yb- $6s$, respectively.] The two different electronic natures lead to two very different equilibrium distances and to the avoided crossings. In the \mathcal{P} results, the configurational characters of $5\ ^1T_{1u}$ and $6\ ^1T_{1u}$ are the same than in the \mathcal{G} results up to a bond distance of 3.12 Å, but the characters flip above this value: $5\ ^1T_{1u}$ becomes $4f^{13}6s^1$ and $6\ ^1T_{1u}$ becomes $4f^{13}5d(t_{2g})^1$.

The spin-orbit calculations of the second step with the effective Hamiltonian (Eq. 1), using conventional energy shifts driven by the energy order, are shown in panel (c), where the anomalous effects of the mismatches between \mathcal{G} and \mathcal{P} wave functions and energies at distances longer than 3.12 Å are evident in the shape of the level $21\ T_{1u}$ of the O'_h double group, which is a potential fast light emitter. Although less evident and important from the physical point of view in this system, the anomalies are also visible in levels $14\ T_{1u}$ and $18\ T_{1u}$.

Using the new linking criterion in this case implies that, above 3.12 Å, the small space \mathcal{P} wave functions $\Phi_{5^1T_{1u}M_S\gamma}^{\mathcal{P}}$ and $\Phi_{6^1T_{1u}M_S\gamma}^{\mathcal{P}}$ to be used in

$$\delta_{5^1T_{1u}} \mid \Phi_{5^1T_{1u}M_S\gamma}^{\mathcal{P}} \rangle \langle \Phi_{5^1T_{1u}M_S\gamma}^{\mathcal{P}} \mid + \delta_{6^1T_{1u}} \mid \Phi_{6^1T_{1u}M_S\gamma}^{\mathcal{P}} \rangle \langle \Phi_{6^1T_{1u}M_S\gamma}^{\mathcal{P}} \mid, \quad (4)$$

will be, respectively, the sixth and the fifth $^1T_{1u}M_S\gamma$ \mathcal{P} eigenfunctions (instead of the fifth and the sixth,) while the values of the $\delta_{5^1T_{1u}}$ and $\delta_{6^1T_{1u}}$ parameters are the same as before. Doing this corrects the anomalies, as shown in panel (d) of Fig. 2. Now, the equilibrium structure and breathing vibrational frequency of the $21\ T_{1u}$ can be safely computed; these are key ingredients for the simulation of the fast emission from this potential metastable state to the ground state.

III. CONCLUSIONS

We have shown that two-step spin-orbit coupling *ab initio* calculations with energy shifts driven by energy order may lead to anomalous results when avoided crossings exist that

appear at different nuclear configurations in the large space and the small space calculations. The problems are solved when the shifts of the energy levels are assigned according to the characters of the wave functions rather than according to their energy order.

Acknowledgments

This work was partly supported by a grant from Ministerio de Ciencia e Innovación, Spain (Dirección General de Programas y Transferencia de Conocimiento MAT2008-05379/MAT). G.S.-S. acknowledges a FPI fellowship from Ministerio de Ciencia e Innovación, Spain.

FIG. 1: Schematic representation of the energy levels and shifts within a given symmetry block $SM_S\Gamma\gamma$.

FIG. 2: Energy levels of the $(\text{YbCl}_8)^{6-}$ cluster embedded in SrCl_2 as a function of the Yb-Cl distance. (a) $^1T_{1u}$ levels in spin-orbit free CI calculations (small space \mathcal{P} results). (b) $^1T_{1u}$ levels in spin-orbit free CASPT2 calculations (large space \mathcal{G} results). In (a) and (b), full lines are used for wave functions with $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ main character and dashed lines for wave functions with $4f^{13}6s^1$ main character. (c) and (d) T_{1u} levels in spin-free-state-shifted spin-orbit CI calculations; (c) corresponds to the usual shifts, driven by energy order within each spin and spatial irreducible representation; (d) corresponds to the new shifts, driven by the character of the spin-orbit free wave functions.

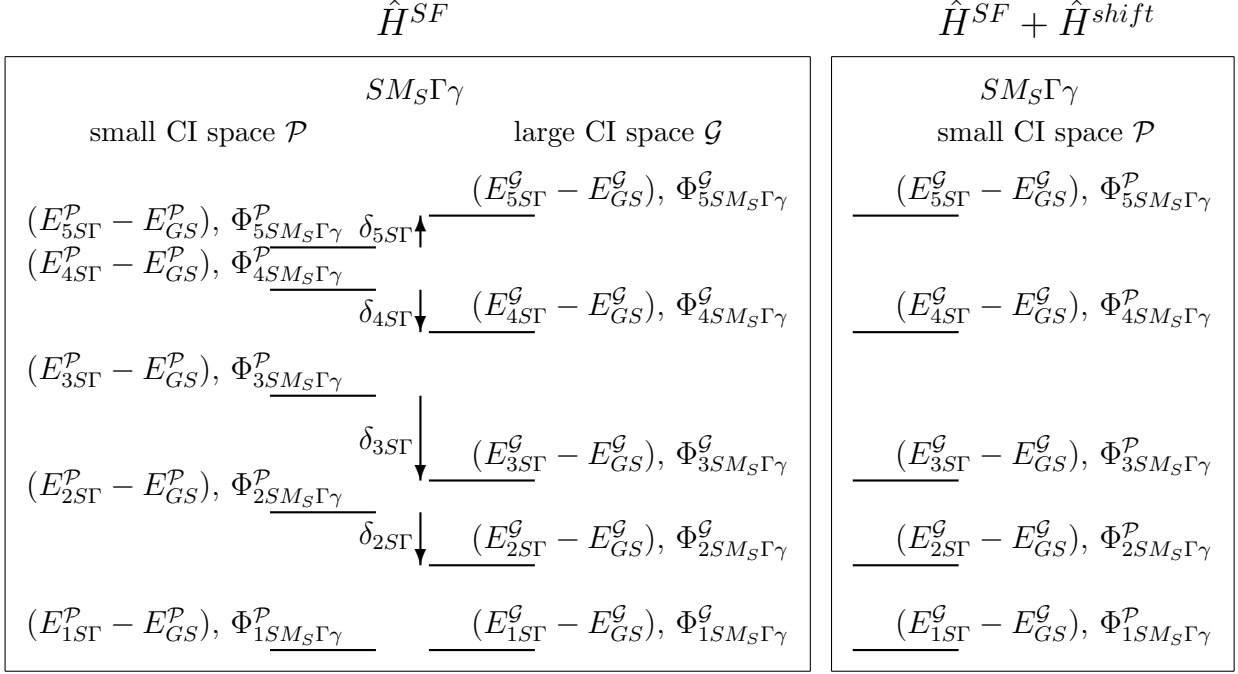


Figure 1 Sánchez-Sanz *et al.*

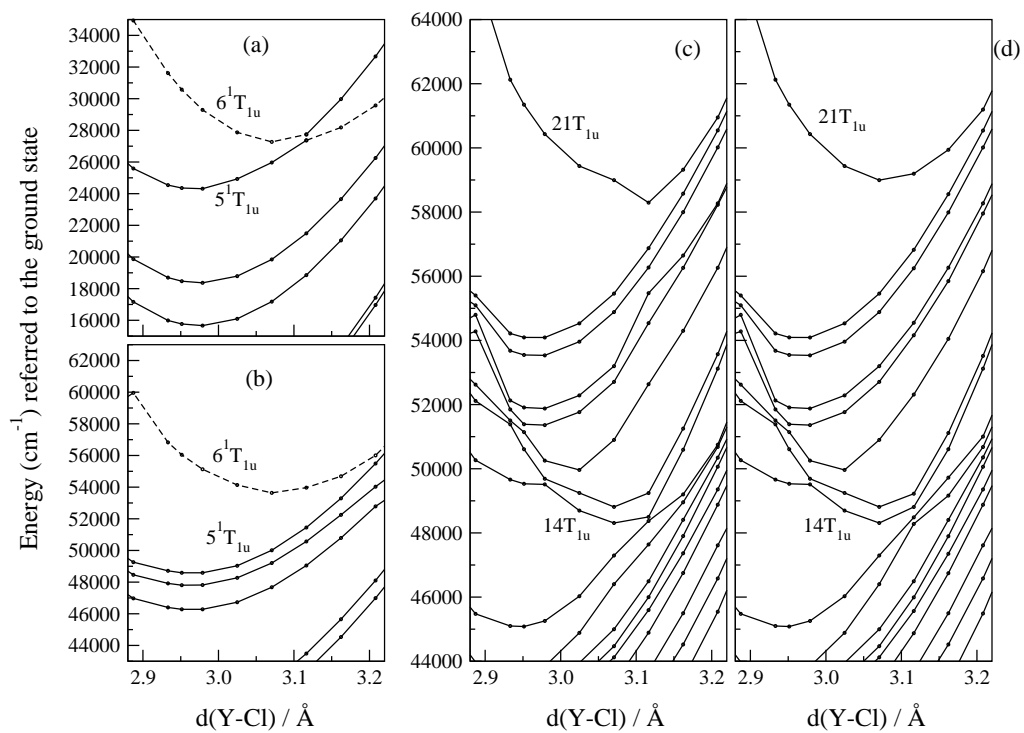


Figure 2 Sánchez-Sanz *et al.*

Capítulo 6

Potenciales Modelo *Ab Initio*

6.1. Introducción

Dado que estamos interesados en el estudio de lantánidos divalentes pesados dopados en cristales iónicos es necesario representar los efectos del sólido que rodea a la impureza. Una vez adoptada la aproximación de *embedded cluster* con la que centramos nuestro esfuerzo metodológico en la impureza y sus vecinos, podemos ahora describir la modelización del entorno que recibe un tratamiento mecano cuántico más bajo. La elección para realizar este tratamiento es la de los potenciales modelo *ab initio* (AIMP)⁴⁵ desarrollados en nuestro grupo.

6.2. Potenciales efectivos de *core*

Es habitual separar el conjunto de electrones en dos grupos: aquellos que son relevantes en la formación de moléculas y cristales, los electrones de valencia, y aquellos que se mantienen esencialmente inactivos, los electrones de *core*. Así, se han desarrollado métodos a lo largo de los años en los que sólo se calculan explícitamente las funciones y energías de los electrones de valencia, bajo la influencia de los núcleos atómicos (y campos externos) pero también de los electrones de *core*. Este último efecto se representa en términos de potenciales efectivos de *core* (*Effective Core Potentials*) o ECPs. Los potenciales mono-electrónicos que son obtenidos a través de los operadores de representación del método AIMP, son los llamados ECPs, pero pueden ser igualmente denominados potenciales de *embedding*. La diferencia radica en el uso que se vaya a dar a la estructura congelada, bien para representar el *core* de un átomo, bien para los potenciales de *embedding* de un sólido. En ambos casos son formalmente idénticos y requieren el mismo cálculo de las integrales mono-electrónicas. De este modo, cuando usamos el método AIMP, los cálculos variacionales de la valencia en moléculas y en *cluster* en sólidos son difícilmente distinguibles. Pero, sobre todo, el método AIMP proporciona una herramienta que nos permite el estudio de propiedades locales en sólidos, usando los métodos de la química cuántica utilizados en fase gaseosa.

Todos los métodos de ECP se basan en la aproximación de *core* congelado y pueden clasificarse en dos grupos: métodos de pseudopotenciales (PP), basados en una transformación orbital llamada *transformación pseudoorbital*, y relacionados en último término con la ecuación de Phillips-Kleinman.⁹¹ El segundo grupo corresponde a los métodos de potenciales modelo (MP), que están relacionados con la ecuación de Huzinaga-Cantu.^{92,93} Los métodos ECP se usan ampliamente en cálculos *ab initio* por el ahorro computacional que lleva asociado la aproximación de *core* congelado y también, entre otros factores, por la corrección del error de superposición de base (BSSE), ya que la principal fuente de dicho error es la deficiencia de las bases atómicas que describen a los electrones de *core*. Además, otra de las ventajas es la posibilidad de incluir efectos relativistas, dado que los cálculos no relativistas con ECP sin acoplamiento espín-órbita son formalmente idénticos a los ECP relativistas.

El hamiltoniano electrónico no relativista para una molécula con $N_c + N_v$ electrones es:

$$\hat{H}(1, \dots, N_c, N_c + 1, \dots, N_c + N_v) \equiv \sum_{i=1}^{N_c+N_v} \left\{ -\frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\mu}|} \right\} + \sum_{i>j}^{N_c+N_v} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\mu>\nu} \frac{Z_{\mu} Z_{\nu}}{|\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_{\nu}|} \quad (6.1)$$

Supondremos por simplicidad un cálculo Hartree-Fock de capa cerrada, de modo que los orbitales son solución de la siguiente ecuación de pseudovalores propios:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\mu}|} + \sum_c (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) + \sum_v (2\hat{J}_v - \hat{K}_v) \right\} |\psi_a\rangle = \epsilon_a |\psi_a\rangle \quad (6.2)$$

donde el operador entre llaves es el operador monoelectrónico de Fock, que incluye el operador local de Coulomb, \hat{J} , y el operador no local (o integral) de cambio, \hat{K} . Las soluciones, $|\psi_a\rangle$, son los orbitales ocupados y virtuales. Sólo contribuyen los ocupados al operador de Fock y podemos dividirlos en orbitales de *core*, $|\psi_c\rangle$ y orbitales de valencia, $|\psi_v\rangle$. Si los orbitales moleculares que hemos elegido arbitrariamente como orbitales de *core* realmente lo son, una buena aproximación consiste en expresarlos como una superposición de orbitales de *core* atómicos con solapamiento nulo. Lo que nos conduce a la ecuación,

$$\left\{ -\frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}^{eff}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\mu}|} + \sum_{\mu} \hat{V}_{\mu}^{ECP} + \sum_v (2\hat{J}'_v - \hat{K}'_v) \right\} |\psi'_v\rangle = \epsilon'_v |\psi'_v\rangle \quad (6.3)$$

donde \hat{V}_{μ}^{ECP} es un potencial efectivo de *core* para el átomo μ y $Z_{\mu}^{eff} = Z_{\mu} - N_{\mu}^{core}$, siendo N_{μ}^{core} el número de electrones de *core* de dicho átomo μ .

Esta ecuación es idéntica para todos los métodos ECP, tanto PP como MP y su importancia radica en que los orbitales ocupados que son soluciones de la misma son los orbitales moleculares de valencia. Esto quiere decir que el conjunto de base usado en la aproximación de *Combinación Lineal de Orbitales Atómicos* no tiene que representar los orbitales de *core* y por tanto, la base utilizada puede ser más pequeña que la de un cálculo

con todos los electrones. El símbolo prima quiere decir que las energías y los orbitales son aproximados como consecuencia de que los operadores V_μ^{ECP} son aproximados y fijos, es decir, no son autoconsistentes. Para llevar a cabo un cálculo *ab initio* de electrones de valencia es suficiente, por tanto, usar el siguiente hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}^{ECP}(1, \dots, N_v) \equiv \sum_{i=1}^{N_v} \left\{ -\frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 + \sum_{\mu} \left[\frac{-Z_\mu^{eff}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\mu|} + \hat{V}_\mu^{ECP} \right] \right\} + \sum_{i>j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\mu>\nu} \frac{Z_\mu^{eff} Z_\nu^{eff}}{|\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu|} \quad (6.4)$$

Para poder comparar las energías obtenidas usando este hamiltoniano con las correspondientes a las de un hamiltoniano con todos los electrones, sería necesario añadir las energías atómicas de *core*, es decir, para cada átomo aislado, la energía cinética, la atracción nuclear y la energía de repulsión entre los electrones de *core*. Estas energías son muy grandes pero constantes e independientes de la geometría molecular, y por lo tanto, irrelevantes desde el punto de vista químico.

6.3. Método de los potenciales modelo

La ecuación de Huzinaga-Cantu^{92,93} es el origen de todos los métodos de potenciales modelo. Si definimos una función de onda de capa cerrada para $N_c + N_v$ electrones:

$$\Phi = |\psi_{c_1}^\alpha \psi_{c_1}^\beta \dots \psi_{c_{N_c/2}}^\alpha \psi_{c_{N_c/2}}^\beta \psi_{v_1}^\alpha \psi_{v_1}^\beta \dots \psi_{v_{N_v/2}}^\alpha \psi_{v_{N_v/2}}^\beta| \quad (6.5)$$

que cumpla las siguientes condiciones de ortogonalidad:

$$\langle \psi_{ci} | \psi_{cj} \rangle = \delta_{ij} \quad \langle \psi_{ci} | \psi_{vj} \rangle = 0 \quad \langle \psi_{vi} | \psi_{vj} \rangle = \delta_{ij} \quad (6.6)$$

y minimizamos la energía total con la restricción variacional de que todos los orbitales de *core* ψ_c permanezcan congelados, y si además, elegimos esos orbitales de *core* de modo que sean autofunciones del operador de Fock, \hat{F} , es decir: $\hat{F} | \psi_c \rangle = \epsilon_c | \psi_c \rangle$, obtenemos la ecuación de Huzinaga-Cantu:

$$\hat{F}^{HC} | \psi_v \rangle \equiv \left\{ \hat{F} + \sum_c (-2\epsilon_c) | \psi_c \rangle \langle \psi_c | \right\} | \psi_v \rangle = \epsilon_v | \psi_v \rangle \quad (6.7)$$

Esta ecuación es muy similar a la de Phillips-Kleinman, salvo en el valor de las constantes que multiplican a los operadores de proyección del *core*. Las autofunciones del operador \hat{F}^{HC} (al igual que en el caso de Phillips-Kleinman \hat{F}^{PK}) son las mismas que las del \hat{F} , siendo los orbitales de *core* y de valencia las únicas autofunciones, al contrario de lo que pasa en la ecuación de Phillips-Kleinman, en las que las autofunciones son una combinación lineal de los orbitales de *core* y de valencia. Las energías de los orbitales de *core*, ϵ_c , son negativas, y el valor de estas constantes hace que sean proyectadas muy por encima de las energías de los orbitales de valencia, cuyos autovalores no cambian, ϵ_v . Esto hace que las energías más bajas no sean otras que las de los orbitales de valencia.

Cabe destacar, que el término adicional del operador de Fock es independiente de los orbitales de valencia así como de las energías de dichos orbitales.

El uso de esta ecuación tiene una ventaja adicional, el conjunto de base no tiene por qué ser capaz de representar los orbitales de *core*, dado que han sido proyectados, por lo que el tamaño del cálculo, es decir, el número de funciones de base, es menor comparado con un cálculo con todos los electrones. Hay que tener en cuenta que los orbitales de valencia mantienen su estructura nodal mientras que en los métodos de pseudopotenciales se obtienen orbitales sin nodos. En ambos métodos el tamaño de la base es similar. La diferencia es que para representar la estructura nodal se necesita que la longitud de las funciones de base contraídas sea mayor, aunque la viabilidad y economía de los cálculos *ab initio* están determinadas por el número de funciones de base y no por el tamaño de las mismas.

En los cálculos Hartree-Fock moleculares, la ecuación de Huzinaga-Cantu puede expresarse de la siguiente forma:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\hat{\nabla}^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}^{eff}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\mu}|} + \sum_{\mu} \left[-\frac{N_{\mu}^{core}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\mu}|} + \sum_{c \in \mu} (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) + \sum_{c \in \mu} (-2\epsilon_c) |\psi_c\rangle\langle\psi_c| \right] \right. \\ \left. + \sum_v (2\hat{J}_v - \hat{K}_v) \right\} |\phi_v\rangle = \epsilon_v |\phi_v\rangle \quad (6.8)$$

donde $Z_{\mu}^{eff} = Z_{\mu} - N_{\mu}^{core}$.

Esta ecuación puede ser usada, siempre que se conozcan los orbitales moleculares de *core*, o bien una aproximación suficientemente buena (e.g. una superposición de orbitales atómicos con solapamiento igual a cero) y las energías de estos orbitales. Las energías y orbitales de valencia obtenidos con la ecuación de Huzinaga-Cantu serán buenos, siempre y cuando los orbitales elegidos para ser orbitales de *core*, lo sean realmente, es decir, que su participación en el enlace sea despreciable.⁴⁵

El término entre corchetes en la Ecuación 6.8 es el llamado potencial modelo atómico, \hat{V}_{μ}^{MP} ; en él aparece el término:

$$\sum_{c \in \mu} (-2\epsilon_c) |\psi_c\rangle\langle\psi_c| \quad (6.9)$$

que es una consecuencia directa de la independencia lineal necesaria entre las funciones de onda del *core* y la valencia, y que ha sido introducida en el tratamiento variacional restringido en forma de unas concidiciones especiales de ortogonalidad (Ecuación 6.6) que se denominan condiciones de ortogonalidad fuerte (*strong-orthogonality*).⁹⁴⁻⁹⁶

Si sustituimos en la ecuación anterior, \hat{V}_{μ}^{MP} , obtenemos:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\hat{\nabla}^2 - \frac{Z_{\mu}^{eff}}{r} + \hat{V}_{\mu}^{MP} + \sum_v (2\hat{J}'_v - \hat{K}'_v) \right\} |\psi'_v\rangle = \epsilon'_v |\psi'_v\rangle \quad (6.10)$$

Esta ecuación es similar a la que se deriva del formalismo de Phillips-Kleinman, salvo por el hecho de que en los métodos de pseudopotenciales los orbitales de *core* están degenerados, mientras que en los métodos de potenciales modelo esta degeneración no existe, evitándose la introducción de cualquier arbitrariedad. Este potencial modelo de *core*, en contraposición con los PP, sólo depende de las energías y los orbitales de *core*. Esto indica que podemos obtener una representación de los operadores \hat{J}_c y \hat{K}_c de forma directa sin usar ni la forma ni la energía de los orbitales de valencia para representar el potencial modelo.⁴⁵

6.4. Método de AIMP de *core*

Si nos fijamos en las Ecuaciones 6.8 y 6.10, el operador de *core* que es sustituido por el potencial modelo, \hat{V}_μ^{MP} , depende exclusivamente del *core*, y por tanto, este potencial puede ser obtenido por una representación directa de él, sin recurrir a ningún procedimiento de parametrización que esté basado en la valencia. El resultado se conoce como el método de los potenciales modelo *ab initio*, que esencialmente consta de dos pasos: 1) la representación de los operadores de *core* y 2) la optimización de la base de la valencia.

El hamiltoniano molecular multielectrónico AIMP de valencia es:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{AIMP} = & -\frac{1}{2} \sum_i^{N_{val}} \hat{\nabla}_i^2 + \sum_i^{N_{val}} \sum_\mu^{nuclei} \left[-\frac{Z_\mu^{eff}}{|\vec{r} - \vec{R}_\mu|} + \hat{V}_\mu^{AIMP}(i) \right] + \sum_{i < j}^{N_{val}} \frac{1}{r_{ij}} \\ & + \sum_{\mu < \nu}^{N_{nucl}} \frac{Z_\mu^{eff} Z_\nu^{eff}}{|\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu|} \end{aligned} \quad (6.11)$$

donde \hat{V}_μ^{AIMP} es el AIMP de *core* para el átomo μ .

6.4.1. Representación de los operadores de *core*

De acuerdo con el método AIMP,⁴⁵ los términos entre corchetes en la Ecuación 6.8, son sustituidos por representaciones aproximadas de ellos. Los operadores aproximados serán lo más parecidos posible a los operadores que están sustituyendo, sin usar información alguna de los orbitales de valencia ni de sus energías. El resultado es un potencial modelo *ab initio* construido como suma de términos que tienen, cada uno de ellos, un significado físico:

$$\hat{V}_\mu^{AIMP} \rightarrow \hat{V}_\mu^{NR-AIMP} = \hat{V}_{Coul}^{\mu,MP} + \hat{V}_{Exch}^{\mu,MP} + \hat{P}_{core}^\mu \quad (6.12)$$

Los diferentes términos son obtenidos directamente de los orbitales de *core* y de sus respectivas energías, hallados previamente mediante un cálculo Hartree-Fock restringido de capa-abierta con todos los electrones en un estado atómico, normalmente el estado fundamental.

Obtención del potencial de Coulomb

El operador, local y esférico,

$$-\frac{N_{\mu}^{core}}{r} + 2 \sum_{c \in \mu} \hat{J}_c$$

es sustituido por un potencial modelo local y radial:

$$-\frac{N_{\mu}^{core}}{r} + 2 \sum_{c \in \mu} \hat{J}_c \rightarrow \hat{V}_{Coul}^{\mu, MP} \equiv \frac{1}{r} \sum_k C_k^{\mu} \exp(-\alpha_k^{\mu} r^2) \quad (6.13)$$

con exponentes α_k^{μ} y coeficientes C_k^{μ} arbitrarios, calculados mediante un ajuste por mínimos cuadrados bajo la condición: $\sum_k C_k^{\mu} = -N_{\mu}^{core}$, que son incluidos para garantizar el comportamiento asintótico adecuado del potencial de Coulomb, $\hat{V}_{Coul}^{\mu, MP}$. Este potencial representa el efecto de la repulsión coulombiana de los electrones de *core* y la atracción nuclear de un número igual de protones ejercida sobre un electrón de valencia.

Obtención del potencial de intercambio

El operador de intercambio atómico de *core*,

$$\hat{V}_{Exch}^{\mu} \equiv - \sum_{c \in \mu} \hat{K}_c$$

que es un operador no local o integral, es sustituido por su representación espectral en un espacio definido por un conjunto de funciones $\{|\chi_i^{\mu}\rangle\}$ (con una métrica S^{μ} definida por $S_{ij}^{\mu} = \langle \chi_i^{\mu} | \chi_j^{\mu} \rangle$ y un operador de proyección $\hat{\Omega}^{\mu} \equiv \sum_p \sum_q |\chi_p^{\mu}\rangle (S^{\mu-1})_{pq} \langle \chi_q^{\mu} |$),

$$\hat{V}_{Exch}^{\mu} \equiv - \sum_{c \in \mu} \hat{K}_c \rightarrow \hat{V}_{Exch}^{\mu, MP} \equiv \hat{\Omega}^{\mu} \hat{V}_{Exch}^{\mu} \hat{\Omega}^{\mu} = \sum_i \sum_j |\chi_i^{\mu}\rangle A_{ij}^{E, \mu} \langle \chi_j^{\mu} | \quad (6.14)$$

donde la matriz de coeficientes $A_{ij}^{E, \mu}$ se define como

$$A_{ij}^{E, \mu} = \sum_p \sum_q (S^{\mu-1})_{ip} K_{pq}^{\mu} (S^{\mu-1})_{qj} \quad (6.15)$$

donde $K_{pq}^{\mu} = \langle \chi_p^{\mu} | \hat{V}_{Exch}^{\mu} | \chi_q^{\mu} \rangle$.

Como \hat{V}_{Exch}^{μ} es un operador de corto alcance, un conjunto de base de representación espectral $\{|\chi_i^{\mu}\rangle\}$ construido con un número moderado de funciones gaussianas (GTF) primitivas centradas en el átomo μ , debería representarlo correctamente.

Una propiedad importante de este operador de potencial modelo es que produce las mismas integrales que el propio operador de intercambio de *core*, \hat{V}_{Exch}^{μ} , con cualquier par de funciones pertenecientes al espacio de la representación espectral.

Como resultado, todas las interacciones de intercambio de un solo centro entre el *core* y la valencia, en un cálculo molecular, son tratadas con total precisión si la base de la representación espectral del operador de intercambio de *core* para un átomo dado es elegida para ser el conjunto de funciones primitivas que están centradas en ese átomo en particular.

El potencial modelo de intercambio $\hat{V}_{Exch}^{\mu,MP}$ no es el resultado de un proceso de parametrización sino que conserva un significado físico claro, representa las interacciones de intercambio entre los electrones de *core* del átomo μ y un electrón de valencia.

Operador de proyección

El operador de desplazamiento de *core* o de proyección es:

$$\hat{P}_{core}^{\mu} \equiv \sum_{c \in \mu} (-2\epsilon_c) | \psi_c \rangle \langle \psi_c | \quad (6.16)$$

\hat{P}_{core}^{μ} representa el efecto de repulsión actuando sobre un electrón de valencia, previniendo que éste colapse en el *core*. Como ya dijimos anteriormente, es una consecuencia de la necesidad de independencia lineal entre el *core* y la valencia. El factor de 2 que multiplica a ϵ_c fue recomendado por Höjer y Chung.⁹⁷

6.4.2. Optimización de la valencia

Una vez que el potencial modelo *ab initio* de *core* ha sido obtenido, se optimiza su conjunto de base de valencia mediante cálculos atómicos AIMP⁴⁵ con un procedimiento similar al usado para las conjuntos de base con todos los electrones. Con funciones gaussianas, los orbitales atómicos de valencia son:

$$| \psi_v^{\mu} \rangle = | R_{nl}^{\mu}(r) Y_{lm}^{\prime\mu}(\theta, \psi) \rangle \quad (6.17)$$

donde r , θ y ψ están referidas al centro del átomo μ y las primas indican aproximaciones a los orbitales de valencia con todos los electrones. Las funciones radiales están expandidas en términos de funciones primitivas gaussianas radiales,

$$R_{nl}^{\mu}(r) = \sum_i c_{ni:l} \chi_{il}^{\mu} = \sum_i c_{ni:l} r^l \exp(-\zeta_{ni:l} r^2), \quad (6.18)$$

con un número arbitrario de funciones primitivas χ_{il}^{μ} . Los exponentes $\zeta_{ni:l}$ y los coeficientes $c_{ni:l}$ se optimizan en cálculos atómicos Hartree-Fock restringido de capa abierta AIMP de valencia.

6.4.3. Método de AIMP relativista

Otra de las ventajas de los AIMP de *core* es que nos permite incluir efectos relativistas en nuestros cálculos. Como vimos en el Capítulo 4i, Cowan y Griffin³⁸ y Wood y Boring³⁹

propusieron aplicar a la ecuación monoeléctronica de un átomo, el desarrollo de Dirac para un electrón en un campo local y central. Esto dio lugar los hamiltonianos independientes y dependientes del espín. A continuación explicaremos los métodos de CG-AIMP y WB-AIMP que permiten trasladar estos métodos atómicos al tratamiento de moléculas.³⁹

Método CG-AIMP independiente del espín para moléculas

Para usar estos tratamientos de átomos en moléculas, se ha demostrado que las contribuciones relativistas moleculares pueden aproximarse, de modo fiable, como suma de los operadores de masa-velocidad, Darwin y espín-órbita atómicos y que estos operadores atómicos pueden ser sustituidos por potenciales modelo atómicos.⁷⁴

El hamiltoniano AIMP relativista independiente del espín relativista basado en Cowan-Griffin, $\hat{H}^{CG-AIMP}$:

$$\hat{V}_{\mu}^{AIMP} \rightarrow \hat{V}_{\mu}^{CG-AIMP} = V_{Coul}^{\mu,MP} + \hat{V}_{EMD}^{\mu,MP} + \hat{P}_{core}^{\mu} \quad (6.19)$$

donde $V_{Coul}^{\mu,MP}$ es idéntico a 6.13 con la diferencia de que los orbitales involucrados en \hat{J}_c son ahora los orbitales de *core* atómicos Cowan-Griffin, en vez de los no relativistas.

$\hat{V}_{EMD}^{\mu,MP}$ es la representación espectral del operador de *core* de intercambio más los operadores de Cowan-Griffin de masa-velocidad y Darwin del átomo μ :

$$\hat{V}_{EMD}^{\mu,MP} \equiv \hat{\Omega}^{\mu} \left(\hat{V}_{exch}^{\mu} + \hat{V}_{MV}^{\mu} + \hat{V}_D^{\mu} \right) \hat{\Omega}^{\mu} \quad (6.20)$$

donde

$$\hat{V}_{MV}^{\mu} + \hat{V}_D^{\mu} = \sum_{nl}^{valence} \hat{O}_l^{\mu} (V_{MV,nl}^{\mu} + V_{D,nl}^{\mu}) \hat{O}_l^{\mu} \quad (6.21)$$

donde $V_{MV,nl}^{\mu}$ y $V_{D,nl}^{\mu}$ son los potenciales obtenidos en cálculos Hartree-Fock Cowan-Griffin atómicos y transferidos sin modificación alguna. \hat{O}_l^{μ} es un operador de proyección angular definido en la base de los armónicos esféricos centrados en el átomo μ :

$$\hat{O}_l^{\mu} = \sum_{m=-l}^{+l} |lm; \mu\rangle \langle lm; \mu| \quad (6.22)$$

lo cual evita que la dependencia de nl de los potenciales de masa-velocidad y Darwin, para un l dado, actúe sobre orbitales con diferente l , l' .

Ya hemos definido el hamiltoniano multieletrónico multieletrónico independiente del espín para cualquier molécula. Este hamiltoniano contiene las mismas propiedades de simetría que el no relativista, y por tanto, puede usarse para llevar a cabo cálculo del tipo SCF, CASSCF, CI, etc.

Método WB-AIMP espín-órbita para moléculas

Siguiendo con la línea del desarrollo anterior, la inclusión del acoplamiento espín-órbita a los efectos relativistas independientes del espín ya considerados en el hamiltoniano molecular CG-AIMP, se lleva a cabo a través del hamiltoniano relativista con espín-órbita WB-AIMP:

$$\hat{V}_{\mu}^{AIMP} \rightarrow \hat{V}_{\mu}^{WB-AIMP} = V_{Coul}^{\mu,MP} + \hat{V}_{EMD}^{\mu,MP} + \hat{P}_{core}^{\mu} + \hat{h}_{SO}^{\mu,MP} \quad (6.23)$$

Este hamiltoniano es idéntico al de CG-AIMP más el operador monoelectrónico de espín-órbita, definido por:

$$\hat{h}_{SO}^{\mu,MP} \equiv \sum_{nl}^{valencia} V_{SO,nl}^{\mu,MP}(r) \hat{O}_l^{\mu} \hat{\mathbf{l}}^{\mu} \hat{\mathbf{s}} \hat{O}_l^{\mu} \quad (6.24)$$

donde $\hat{\mathbf{l}}^{\mu}$ y $\hat{\mathbf{s}}$ son el vector momento angular y el operador de espín respectivamente. \hat{O}_l^{μ} es el proyector angular⁷² y las componentes radiales son representadas con funciones analíticas:

$$V_{SO,nl}^{\mu,MP}(r) = \lambda^{\mu} \sum_k \frac{B_{k,nl}^{\mu} \exp(-\beta_{k,nl}^{\mu} r^2)}{r^2} \quad (6.25)$$

donde los parámetros $\{B_{k,nl}^{\mu}, \beta_{k,nl}^{\mu}\}$ son determinados a través de un ajuste ponderado por mínimos cuadrados a las componentes radiales del operador de espín-órbita de Wood-Boring.

El hamiltoniano espín-órbita de Wood-Boring se usa a nivel de cálculo CI, por ejemplo, con una base de funciones adaptadas a la simetría en el grupo doble,⁷² con orbitales moleculares obtenidos a partir de cálculos relativistas independientes de espín HF o CASSCF usando un hamiltoniano CG-AIMP, $\hat{H}^{CG-AIMP}$.

6.5. Método de AIMP de red

Hasta ahora hemos descrito cómo la estructura del *core* nos llevaba al *core* AIMP. Como ya vimos, una de las principales ventajas de los AIMP *core* es su transferibilidad, lo que proporciona, entre otras cosas, un ahorro computacional elevado. Se puede extender este modo de trabajo al estado sólido.

Las propiedades locales de las impurezas en cristales se deben a la estructura electrónica de un grupo limitado de átomos o iones, el cluster, bajo los efectos de *embedding* del cristal, muy parecido al concepto de propiedades de valencia que son determinadas por la estructura electrónica de la valencia molecular bajo los efectos de los *cores* congelados. Esto permite diseñar una estrategia común para el uso de ECPs y potenciales de *embedding*. Los potenciales AIMP de *core* y de *embedding* poseen algunas características similares que nos proporcionan ciertas ventajas:

1. Los potenciales monoelectrónicos que representan los efectos de un *core* atómico o un ión externo son similares.

2. Una vez tengamos los datos del potencial de *embedding*, podemos olvidar el resto del sólido y realizar los cálculos de *cluster* habituales utilizando métodos *ab initio* de la química cuántica en fase gas.

La posibilidad de que los métodos *ab initio* estándar de la química cuántica de fase gas puedan ser transferibles al estudio de los sólidos tiene mucha importancia. La alta coordinación y el hecho de que los defectos más significativos estén formados por elementos pesados y de capa abierta (metales de transición, lantánidos, actínidos, ...) convierte a los cristales con impurezas en objeto de estudio y desarrollo metodológico teórico de la química cuántica.

6.5.1. Teoría de funciones de grupo

El método AIMP usa como estrategia de trabajo para el *core* y *embedding*, la teoría de las funciones de grupo (GFT) propuesta por McWeeny.^{94,95}

La GFT fue diseñada en el contexto del estudio de las interacciones intermoleculares débiles para permitir el cálculo de la estructura electrónica de sistemas muy grandes, los cuales, pueden ser divididos en grupos electrónicos débilmente interaccionantes.

Tomemos una función multielectrónica para todo el sistema, Ψ_k , que es un producto generalizado y antisimetrizado de funciones:

$$\Psi_k = M_k \hat{A}[\Phi_r^R \Phi_s^S \dots] \quad (k = Rr, Ss, \dots). \quad (6.26)$$

Supongamos que es posible dividir el sistema entero en grupos electrónicos, R, S, \dots , cuyos estados, r, s, \dots , son los representados por $\Phi_r^R, \Phi_s^S, \dots$, funciones de grupo antisimetrizadas de N_R, N_S, \dots , electrones respectivamente. \hat{A} es el antisimetrizador que asegura que la función de onda total es antisimétrica respecto al intercambio de electrones entre grupos. M_k es un factor normalizador.

Cada función de grupo puede ser una expansión multiconfiguracional, es decir, podemos incluir la correlación electrónica localmente en cada grupo. El número de electrones de cada grupo es constante y la transferencia de electrones entre grupos no está permitida, por tanto, la correlación electrónica entre grupos puede ser despreciada. Esto es lo que anteriormente denominábamos grupos electrónicos débilmente interaccionantes.

Si las funciones de grupo satisfacen las condiciones de fuerte ortogonalidad:⁹⁴⁻⁹⁶

$$\int \Phi_r^R(x_1, x_i, x_j, \dots)^* \Phi_s^S(x_1, x_k, x_l, \dots) dx_1 = 0 \quad (R \neq S), \quad (6.27)$$

lo cual se obtiene si están construidas a partir de conjuntos de espinorbitales diferentes y ortogonales, entonces, la energía total asociada a la función de onda total en la Ecuación 6.26 está convenientemente dividida:

$$E = \sum_R H^R(rr) + \sum_{R < S} [J^{RS}(rr, ss) - K^{RS}(rr, ss)] \quad (6.28)$$

donde los siguientes términos:

$$E_{eff}^R = H^R(rr) + \sum_{S(\neq R)} [J^{RS}(rr, ss) - K^{RS}(rr, ss)] \quad (6.29)$$

representan la energía del grupo electrónico R bajo las interacciones del resto de grupos electrónicos. $H^R(rr)$ es formalmente idéntica a la energía electrónica del estado electrónico r del grupo R aislado, y E_{eff}^R es la definición de la GFT de la energía del grupo R embebido. Para calcular la función de grupo embebido Φ_r^R y su energía, Ecuación 6.29, únicamente es necesario usar el hamiltoniano monoeléctrico habitual, $\hat{h}^R = \sum_{i=1}^{N_R} \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\mu}|} \right\}$, modificándolo de manera que incluya las interacciones con el resto de los grupos electrónicos S :

$$\hat{h}_{eff}^R = \sum_{i=1}^{N_R} \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\mu}|} + \sum_{S(\neq R)} [\hat{J}^S(i) - \hat{K}^S(i, i')] \right\} \quad (6.30)$$

donde los operadores $\hat{J}^S(i)$ y $\hat{K}^S(i, i')$ son los operadores de Coulomb e intercambio de un electrón en el campo efectivo creado por los electrones del grupo S ,^{94,95} por lo tanto son *operadores de embedding*, donde la suma en μ recorre todos los núcleos del sistema completo.

A partir de este punto, la GFT continúa como un formalismo de *building-blocks*, el cual conduce a un cálculo variacional autoconsistente de Ψ_k , resolviendo el problema variacional de cada uno de los grupos por separado. De manera alternativa, esta teoría también permite continuar por una ruta mucho más sencilla, que está especialmente indicada para sistemas grandes que presenten propiedades locales, es decir, propiedades que puedan atribuirse a un grupo electrónico *relevante*, por ejemplo el grupo R , las cuales se ven afectadas únicamente de manera secundaria por el resto de los grupos electrónicos del sistema, el resto de grupos S . En estos casos, el esfuerzo computacional puede concentrarse en el cálculo de la estructura electrónica del grupo R particular, mediante la *aproximación del grupo S -congelado*: La función de grupo Φ_r^R puede ser descrita multiconfiguracionalmente, mientras que para los grupos S se utilizan simples descripciones monodeterminantes congeladas. El cálculo de la energía efectiva en la Ecuación 6.29 mediante esta aproximación, da lugar a una buena descripción de las propiedades locales dependientes de R , siempre y cuando la polarizabilidad de S sea despreciable. Éste es el caso de algunos defectos puntuales en sólidos y de propiedades de valencia en la molécula.

En cálculos de sólo valencia, Φ_r^R es la función de onda molecular y Φ_s^S son las funciones de onda atómicas de *core* de capa cerrada. En los cálculos de *embedded cluster*, Φ_r^R está asociada con los estados electrónicos del defecto puntual, mientras que los iones de alrededor del cristal (normalmente más allá de los primeros vecinos), están representados por las funciones de onda de capa cerrada congelada Φ_s^S , lo cual da lugar a importantes ahorros en las expansiones de Combinaciones Lineales de Orbitales Atómicos (LCAO) en el sólido.

6.5.2. La aproximación AIMP: representación de operadores de red (*embedding*)

En la formulación de la teoría de funciones de grupo (GFT) para el modelo de defectos embebidos en la red (*embedded cluster*), el defecto es el grupo electrónico R y los potenciales de red son, además de algunas de las atracciones nucleares en el sumatorio sobre μ en la Ecuación 6.30, los operadores $[\hat{J}^S(i) - \hat{K}^S(i, i')]$ construidos con las funciones de *embedding* Φ_s^S . A continuación vamos a describir cómo este modelo da lugar al método de potenciales modelo *ab initio* de *embedding*.^{98,99}

Primero, se sustituyen los operadores de *embedding* de la GFT en la Ecuación 6.30 por representaciones AIMP de ellos, siguiendo las expansiones no paramétricas aplicadas a los operadores relativistas y no relativistas de *core* descritos en la sección 6.4. Después, se aplica el tratamiento variacional restringido de Huzinaga,^{92,93} para evitar el colapso variacional de la función de grupo R sobre los grupos de *embedding* S .

Comenzamos reagrupando las contribuciones de un grupo de *embedding*, S , en la Ecuación 6.30, de tal manera que las interacciones de corto y largo alcance estén separadas, lo cual es algo conveniente en aplicaciones de estado sólido. Para ello es muy útil asociar un determinado conjunto de núcleos con el grupo electrónico S , lo cual no es un requerimiento en la GFT. Esta asociación se realiza de manera arbitraria basándose en el conocimiento del sistema considerado.

$$\begin{aligned}\hat{V}^S &= - \sum_{\nu \in S} \frac{Z_\nu}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\nu|} + \hat{J}^S(i) - \hat{K}^S(i, i') \\ &= V_{lr-Coul}^S(i) + V_{sr-Coul}^S(i) + \hat{V}_{exch}^S(i, i'),\end{aligned}\tag{6.31}$$

$$V_{lr-Coul}^S(i) = - \sum_{\nu \in S} \frac{Z_\nu - N_\nu}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\nu|},\tag{6.32}$$

$$V_{sr-Coul}^S(i) = - \sum_{\nu \in S} \frac{N_\nu}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\nu|} + \hat{J}^S(i),\tag{6.33}$$

$$\hat{V}_{exch}^S(i, i') = -\hat{K}^S(i, i').\tag{6.34}$$

Los potenciales electrostáticos, incluyendo las atracciones nucleares del conjunto de núcleos arbitrariamente asociados con el grupo electrónico S , son agrupados en un potencial de Coulomb de largo alcance, Ecuación 6.32, y un potencial de Coulomb de corto alcance, Ecuación 6.33. Este comportamiento de corto y largo alcance puede ser usado de manera segura con la elección adecuada del valor arbitrario de N_ν en las Ecuaciones 6.32 y 6.33, la cual corresponde normalmente al número de electrones asignados al núcleo ν del grupo S . La representación AIMP de estos operadores es la siguiente:

Representación del operador de Coulomb de largo alcance

En la mayoría de las aplicaciones, S está asociado a un ion externo y el potencial de Coulomb de largo alcance, Ecuación 6.32, es el correspondiente potencial de carga puntual, el cual puede calcularse de forma rigurosa.

Representación del operador de Coulomb de corto alcance

Representa las desviaciones con respecto a la aproximación de cargas puntuales. Si el grupo S es un grupo atómico, se utiliza la siguiente representación local:⁹⁸

$$V_{sr-Coul}^S(i) \longrightarrow V_{sr-Coul}^{S,MP} = \frac{1}{r_i} \sum_k C_k^S \exp(-\alpha_k^S r_i^2), \quad (6.35)$$

donde los parámetros $\{C_k^S, \alpha_k^S\}$ se determinan por ajuste de mínimos cuadrados con el operador de corto alcance genuino, Ecuación 6.33, evaluado con la función de grupo S .

En el caso de grupos S poliatómicos, el operador de corto alcance puede ser expandido junto con el potencial de intercambio como⁹⁹⁻¹⁰²

$$V_{sr-Coul}^S(i) \longrightarrow V_{sr-Coul}^{S,MP} = \hat{\Omega}^S V_{sr-Coul}^S \hat{\Omega}^S \quad (6.36)$$

Representación del operador de intercambio

El potencial no local de intercambio, Ecuación 6.34, se sustituye por su representación espectral en el conjunto de funciones primitivas usado para describir la función de grupo S , Ecuaciones 6.14 y 6.15:

$$\hat{V}_{exch}^S(i, i') \longrightarrow \hat{V}_{exch}^{S,MP} = \hat{\Omega}^S \hat{V}_{exch}^S \hat{\Omega}^S. \quad (6.37)$$

donde $\hat{\Omega}^S$ es el operador de proyección en el espacio definido por el conjunto de funciones Gaussianas primitivas del grupo S , $\{|\chi_i^S\rangle\}$, con métrica \underline{S}^S definida por $S_{ij}^S = \langle \chi_i^S | \chi_j^S \rangle$ y $\hat{\Omega}^S \equiv \sum_p \sum_q |\chi_p^S\rangle (\underline{S}^{S-1})_{pq} \langle \chi_q^S|$.

Por tanto, la única información necesaria para obtener la representación AIMP del operador \hat{V}^S de la teoría GFT, es la función de onda del grupo S , Φ_s^S . No obstante, para obtener la función de onda de *embedding*, Φ_s^S , y la función de onda del *cluster*, Φ_r^R , es necesario considerar el tratamiento variacional restringido de Huzinaga en el formalismo GFT.^{92,93}

Operadores de proyección

Si la función de onda del grupo de *embedding* Φ_s^S se escoge como el estado fundamental del ion externo y se representa por una función de onda monoconfiguracional, la adición al

operador de *embedding* del siguiente operador de proyección, construido con los orbitales ocupados del grupo S y sus energía orbitales, ψ_c^S y ε_c^S , respectivamente,

$$\hat{P}^S = \sum_{c \in S} (-2\varepsilon_c^S) |\psi_c^S\rangle\langle\psi_c^S| \quad (6.38)$$

actúa evitando el colapso variacional en Φ^S , a través de una barrera de repulsión efectiva a la ocupación de los orbitales del grupo S .

Aplicando las anteriores representaciones de los operadores, la contribución al potencial de red AIMP en cada ion es:

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\xi-ion}^{emb-AIMP}(i) &= -\frac{Q_\xi}{r_{\xi i}} + \frac{1}{r_{\xi i}} \sum_k C_k^\xi \exp(-\alpha_k^\xi r_{\xi i}^2) \\ &+ \sum_j \sum_k |\chi_j^\xi\rangle A_{j,k}^\xi \langle\chi_j^\xi| \\ &+ \sum_{c \in \xi-ion} D_c^\xi |\phi_c^\xi\rangle\langle\phi_c^\xi|. \end{aligned} \quad (6.39)$$

6.5.3. Potenciales de *embedding* para la perovskita CsCaBr₃

Como ejemplo de la producción de potenciales AIMP de red tomaremos la perovskita CsCaBr₃, una de las redes objeto de estudio en el presente trabajo.

El primer paso consiste en determinar la partición de la estructura electrónica de este sistema en grupos. En este tipo de red, la impureza van a sustituir a un átomo de Ca que ocupa una posición octaédrica.

En la Figura 6.1 vemos una representación parcial de la perovskita CsCaBr₃. El Yb²⁺ (morado) como impureza rodeado de 6 Br⁻ (azules) en coordinación octaédrica y los iones Ca²⁺ (rojos) como segundos vecinos a lo largo de los ejes del cluster.

Teniendo en cuenta que la estructura y espectroscopia de los defectos pueden considerarse propiedades locales, es decir, dependen en mayor medida de la estructura del cluster (YbBr₆)⁴⁻, que denominaremos grupo R, y en menor medida de las interacciones con el resto de los iones del cristal, es decir, S={Cs⁺, Ca²⁺ y Br⁻}. La función del grupo R será estudiada de la forma más precisa posible usando el más alto nivel metodológico disponible, incluyendo correlación dinámica y acoplamiento espín-órbita, para calcular las superficies de energía potencial, tanto del estado fundamental como de los estados excitados, y sus correspondientes transiciones electrónicas.

Para ello, debemos obtener los potenciales AIMP de *embedding* mediante el cálculo de las funciones de grupo ϕ_s^S . Con este objetivo se realizan cálculos autoconsistentes de iones embebidos en la red (*self-consistent embedded ions*, SCEI⁴⁵). Primero tomamos una representación inicial de la red y realizamos cálculos Hartree-Fock para cada ion en dicha red, CsCaBr₃:R (con R=Cs⁺, Ca²⁺ y Br⁻).

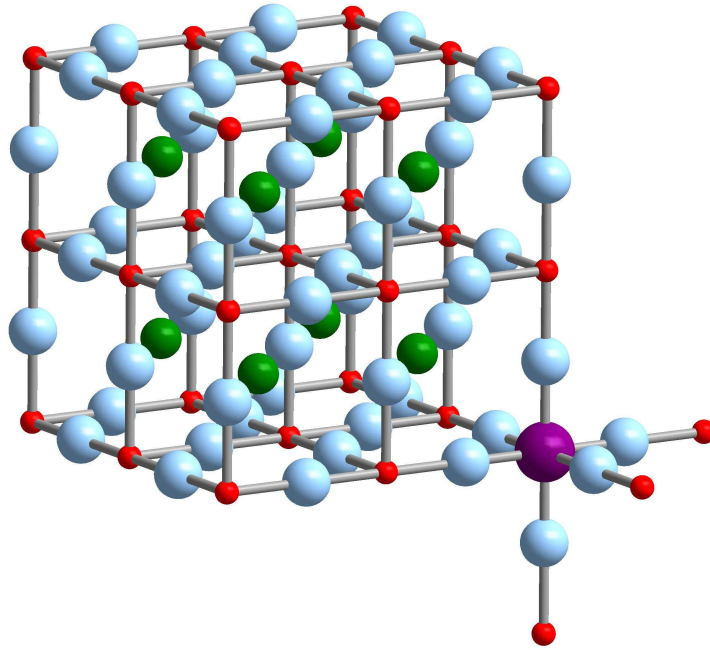


Figura 6.1: Celda unidad de la perovskita CsCaBr_3 dopada con impurezas Yb^{2+} . Se incluyen los primeros y segundos vecinos de la impureza en las direcciones de enlace.

Esta representación inicial de la red puede ser un modelo de cargas puntuales o bien un conjunto de AIMPs generado en otro sólido diferente, ya que el procedimiento iterativo optimizará tanto la función de onda como la energía de los iones a nivel HF. Una vez tengamos las funciones de grupo ϕ_s^S , siendo s el estado fundamental y S los grupos Cs^+ , Ca^{2+} y Br^- , obtenemos los operadores de *embedding* AIMP de forma automática mediante las Ecuaciones 6.32, 6.35, 6.37 y 6.38. Estos cálculos se realizan hasta alcanzar la convergencia en las funciones de grupo, en las energías y en la representación de los operadores.

La suma sobre las funciones externas S en la Ecuación 6.39 es infinita para el caso del cristal y por tanto debe ser truncada. El criterio a seguir es analizar el único término de largo alcance en los operadores de *embedding*, el operador de Coulomb $\sum_{S(\neq R)} V_{lr-Coul}^S$. Normalmente incluimos todos los términos del operador de *embedding* en todos los iones que rodean al cluster hasta, al menos, la esfera de los segundos vecinos del cluster. A partir de aquí, es posible seguir dos procedimientos para continuar añadiendo solamente las contribuciones de largo alcance de Coulomb.

Una posibilidad es incluir todos los iones que se encuentran en una supercelda en la que la distancia desde el centro hasta los iones frontera sea suficientemente grande (30 bohrs). La distribución de las cargas fraccionarias de los iones frontera son asignadas siguiendo el método de Eyjen.¹⁰³ El criterio clave de este procedimiento es que la truncación de la suma de Madelung no debe que distorsionar las superficies de energía potencial del cluster embebido.

Otra alternativa consiste en integrar el potencial de Madelung directamente,¹⁰⁴ truncando únicamente la suma de los potenciales de corto alcance ($V_{sr-Coul}^{S,MP}$, $\hat{V}_{exch}^{S,MP}$, y \hat{P}^S). Como consecuencia de la división del cristal en el método de AIMP de cluster embebido se ha creado una frontera entre las funciones de grupo del cluster y las del *embedding*. La partición está asociada a la idea de que los efectos de correlación dinámica entre los electrones del cluster YbBr_6^{4-} y los Ca^{2+} , Cs^+ y Br^- externos pueden ser despreciados en el cálculo de las propiedades locales. Es importante enfatizar cuáles son las interacciones que sí se incluyen en el cálculo:

- interacciones de Columb de corto alcance entre las funciones de grupo del cluster YbBr_6^{4-} y los iones externos.
- interacciones de intercambio asociadas a la presencia del antisimetrizador en 6.26 que tiene en cuenta la indistinguibilidad de los electrones
- interacciones de fuerte ortogonalidad, que impiden a ocupación de los orbitales ocupados de los iones externos en el espacio de configuraciones del YbBr_6^{4-}

Los operadores de intercambio y la fuerte ortogonalidad son consecuencias directas del principio de Pauli.

Funciones de segundo vecino

Como ya hemos comentado, la impureza, Yb^{2+} , se sitúa en posiciones octaédricas sustituyendo a iones Ca^{2+} , y está rodeada por una primera esfera de coordinación de seis iones Br^- . Hemos tomado como cluster objeto de estudio a la impureza y dicha primera esfera de coordinación, pero si nos fijamos en la Figura 6.1, vemos que en las direcciones (100), es decir, en las direcciones del enlace Yb-Br, se encuentran los iones Ca^{2+} como segundos vecinos. La existencia de estos segundos vecinos puede provocar un cierto solapamiento entre ellos y los ligandos, por ejemplo en una vibración totalmente simétrica, en la que los Br^- se acercan a las posiciones de los Ca^{2+} .

La condición del principio variacional restringido de Huzinaga impone que las funciones de onda del cluster han de ser ortogonales a las funciones de onda del cristal (condición de *fuerte ortogonalidad*). Esta ortogonalidad la fuerza el operador de proyección (6.38) y se consigue en mayor medida cuando la base del cluster es suficientemente flexible.

Los orbitales moleculares del cluster usados para construir las funciones de onda multiconfiguracionales, están expresados en términos de combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO) que forman dicho cluster. Esta aproximación se basa en la suposición física de que los estados electrónicos responsables de las propiedades locales, están bien localizadas dentro del volumen del cluster. Sin embargo, los problemas de deslocalización han sido reconocidos como una de las fuentes de error en la aproximación de cluster conocida como *efectos artificiales del tamaño del cluster finito*. De hecho, aún cuando las propiedades de los defectos a estudiar estén bien localizadas, es necesario incluir un cierto grado de deslocalización para que haya ortogonalidad entre los orbitales pertenecientes

las funciones de grupo del cluster y los orbitales del resto de los grupos electrónicos del entorno. Para ello usamos expansiones LCAO no tan locales, donde se incluyan en las bases componentes localizados en posiciones de la red, dando flexibilidad a la base de funciones y facilitando así el cumplimiento de las condiciones de fuerte ortogonalidad entre cluster y entorno. En esta línea, una mejora en la expansión LCAO es incluir en ella funciones de base que se encuentren cerca de los límites del cluster.¹⁰⁵ Estas funciones, denominadas funciones de ortogonalización, son necesarias sobre todo en casos en los que las vibraciones del cluster estudiadas estén dirigidas directamente hacia vecinos que se encuentran localizados en las posiciones más cercanas.

Parte II

Resultados

Capítulo 7

CsCaBr₃:Yb²⁺. Transiciones $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$ prohibidas por el espín y posibilitadas por el espín

7.1. Introducción

El interés de los estudios de espectroscopía de iones lantánidos en sólidos ha crecido rápidamente en los últimos años motivado por la gran variedad de aplicaciones tecnológicas que tienen y favorecido por el desarrollo de nuevas técnicas experimentales. Esto ha dado lugar a un progreso en la comprensión de su estructura electrónica, en particular en las configuraciones $4f^N$ en lantánidos trivalentes, los cuales, han llevado a la comunidad científica a plantearse nuevos retos, como el acceso a niveles más altos de energía o el estudio de estados de oxidación menos estables.

Ha habido estudios recientes de estados $4f^{N-1}5d^1$ de Ln^{3+} , a pesar de que se encuentran a muy alta energía, en el UV de vacío. Representativos de estos trabajos son los estudios sistemáticos de las transiciones $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ de lantánidos ligeros ($N < 7$)¹² y pesados ($N > 7$)¹³ en diferentes cristales. Este esfuerzo ha influenciado y renovado el interés por los estados $4f^{N-1}5d^1$ de la serie isoelectrónica de lantánidos divalentes, (a pesar de que el estado de oxidación divalente es más difícil de estabilizar en matrices sólidas) porque las excitaciones $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ ocurren a menor energía, en el IR cercano, visible y UV cercano.²³

Una diferencia básica entre los Ln^{3+} ligeros y pesados, observada en sus espectros de excitación $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ de alta resolución es la aparición de bandas de baja intensidad en la zona de menor energía del espectro de los pesados ($N > 7$), seguidas por numerosas bandas de mayor intensidad.^{12,13} Siguiendo la regla de Hund, las bandas débiles han venido asociadas con las transiciones desde el estado fundamental $4f^N$ ($N > 7$) a los estados excitados $4f^{N-1}5d^1$ de alto espín mientras que las bandas fuertes se han interpretado como transiciones a los estados de bajo espín,^{23,106} por esta razón, se han llamado bandas prohibidas o permitidas por el espín, respectivamente. La energía de separación entre los estados más bajos permitidos y prohibidos por espín ha sido investigada a lo largo de

toda la serie lantánida, encontrándose que decrece desde el Tb³⁺ (8000 cm⁻¹ aprox.) hasta el Tm³⁺ (2000 cm⁻¹ aprox.).^{13,107} Además, se han observado bandas de emisión prohibidas y permitidas por espín para los iones Er³⁺ y Tm³⁺ en fluoruros con tiempos de decaimiento del orden de microsegundos y nanosegundos respectivamente, lo cual es consistente con la naturaleza de prohibición y permisibilidad de estas bandas.¹⁰⁷

Características espectrales similares, como por ejemplo la aparición de bandas débiles seguidas de bandas fuertes a energías más altas, se han encontrado en iones Ln²⁺ en matrices sólidas, en particular en Tm²⁺,^{16,17,19,108,109} y en Yb²⁺,^{16,23} donde el conjunto de estados de configuración $4f^{N-1}5d^1$ está bien separado de los $4f^N$, pero también en lantánidos trivalentes como el Dy²⁺ dopado en KMgF₃.¹⁶ De forma similar a los trabajos en Ln³⁺, estas transiciones han sido interpretadas como permitidas y prohibidas por espín.^{16,19,108,109}

Sin embargo, un estudio reciente²³ sobre SrCl₂ dopado con Yb²⁺ ha cuestionado dicha interpretación, concluyendo que la distinción entre los estados involucrados es debida más a la simetría orbital que a la composición de espín, dado que todos los estados de menor energía pertenecientes a la configuración $4f^{N-1}5d^1$ poseen un carácter de alto espín predominante. Más aún, el autor puntualiza que la energía de separación entre los estados de alto y bajo espín no puede ser obtenida a partir de los datos experimentales sino que se necesitan cálculos teóricos, ya que la mayoría de los estados $4f^{N-1}5d^1$ tienen una fuerte mezcla de espín. Estas conclusiones han sido obtenidas a partir de cálculos y análisis de campo cristalino.²³

En estas circunstancias, el punto de vista de la química cuántica sobre cuál es el carácter de alto y bajo espín de los estados $4f^{N-1}5d^1$ más bajos de los lantánidos pesados divalentes en sólidos y cómo ese carácter influye en las propiedades espectrales del material, es útil y es el objetivo principal del estudio que presentamos en esta sección.

Para este cometido, los métodos *ab initio* relativistas de la química cuántica como los que utilizamos aquí son particularmente útiles. Para ello utilizaremos métodos en dos pasos. En un primer paso, con hamiltonianos relativistas escalares (independientes del espín) nos centraremos en la descripción de la correlación electrónica, usando métodos basados en la función de onda. En esta etapa, el espín es un buen número cuántico y las diferencias de energías entre los estados de alto y bajo espín están bien descritas. En un segundo paso, los efectos de la correlación electrónica se transfieren a un hamiltoniano dependiente del espín (a través del operador *sfss*) y se llevan a cabo cálculos de interacción de configuraciones con espín-órbita (SO-CI) en un espacio determinantal relativamente pequeño con las energías desplazadas (Capítulo 5). Las funciones de onda espín-órbita resultantes se expresan en términos de todos los estados y las multiplicidades de espín posibles, de este modo se puede seguir su carácter de alto y bajo espín. Así también, las transiciones energéticas y las propiedades espectrales resultantes (incluidas las bandas de absorción y emisión) pueden ser relacionadas con el carácter de alto y bajo espín y con las diferencias de energía obtenidas en el primer paso.

El ion Yb²⁺ es el lantánido pesado divalente más adecuado para nuestro estudio. Su estado fundamental, $4f^{14}$, es un singlete de espín puro, un estado puramente de bajo espín, lo que nos permite enfocar el análisis de los resultados en los estados excitados

$4f^{13}5d^1$. Sabemos que el Yb^{2+} puede ser estabilizado en la perovskita CsCaBr_3 ,¹⁶ un sólido que ha demostrado tener la capacidad, entre otras, de favorecer la emisión múltiple en lantánidos pesados divalentes como el Tm^{2+19} (como veremos en el Capítulo 8). Por ellos, los cristales de CsCaBr_3 dopados con Yb^{2+} son una elección adecuada para el trabajo de investigación propuesto. Todo junto, el análisis y las predicciones de la química cuántica en este material proporcionan un entendimiento más profundo de la parte baja del espectro y sirve para evaluar las posibles propiedades luminiscentes y ayudar a los futuros trabajos experimentales.

Por tanto, hemos calculado las bandas de absorción más bajas del $\text{CsCaBr}_3:\text{Yb}^{2+}$ con métodos *ab initio* de la química cuántica aplicados al cluster $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ embebido en el cristal. Encontramos, en la zona de bajas energías del espectro, una banda de baja intensidad seguida por varias bandas mucho más intensas, de acuerdo con las observaciones anteriormente mencionadas. La estructura electrónica de estos estados da lugar a dos tipos de excitaciones muy diferentes. Mientras que las bandas prohibidas pueden ser descritas como transiciones prohibidas por el espín que involucran a estados excitados de alto espín, las siguientes bandas permitidas (así como el resto de las bandas permitidas observadas) pueden ser descritas como transiciones posibilitadas por espín a estados excitados con una fuerte mezcla espín-órbita. Éstos no pueden ser descritos como estados de alto ni de bajo espín y toman su intensidad del carácter limitado ($<45\%$) de $^1T_{1u}$. Esta estructura electrónica tan diferente está relacionada con el hecho de que el estado más bajo $4f^{13}5d(t_{2g})^1-1^3T_{1u}$ está aislado del resto de los estados por un gap de energía que permite a sus componentes espín-órbita más bajas mantener su carácter de alto espín (90%). Por otro lado, los estados $^1T_{1u}$ que posibilitan las transiciones por momento dipolar eléctrico, están muy cerca en energía del resto de los estados, lo que da lugar a una mezcla espín-órbita extensa que da lugar a bandas posibilitadas por espín. La energía de separación del estado más bajo 1^3T_{1u} está relacionada con la energía de separación del estado más bajo del ion libre $\text{Yb}^{2+} 4f^{13}5d^1-3P$ calculado sin acoplamiento espín-órbita.

La organización este capítulo será del siguiente modo. En la primera sección presentaremos los detalles computacionales de los cálculos del $\text{CsCaBr}_3:\text{Yb}^{2+}$. A continuación, analizaremos los resultados de los cálculos independientes del espín, para posteriormente, llevar a cabo un estudio en profundidad de los resultados espín-órbita y sus consecuencias en el espectro de absorción y la naturaleza de los estados que componen las correspondientes bandas. Para terminar, expondremos las conclusiones del estudio.

7.2. Introduction

The interest of spectroscopic studies of lanthanide ions in solids has rapidly increased in the last few years motivated by their widening field of technological applications and favored by the development of new experimental techniques. This has resulted in significant progress in the understanding of their electronic structure, particularly, the $4f^N$ manifolds of trivalent lanthanides, which, in turn, has led the scientific community to face new challenges posed by higher energy levels and less stable oxidation states.

An increased effort has been done recently in the study of the $4f^{N-1}5d^1$ states of Ln^{3+} ,

in spite of the fact that they occur at very high energies, in the UV-VUV spectral range. Representative of these works are the systematic study of the $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ transitions of the light ($N \leq 7$)¹² and heavy ($N > 7$)¹³ lanthanides in different hosts.

This effort has influenced and renewed the interest on the $4f^{N-1}5d^1$ states of the isoelectronic series of divalent lanthanide ions, since, even though the divalent oxidation state is more difficult to stabilize in solid matrices, their $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ excitations occur at much lower energies, in the near-IR, visible, and near-UV.

A basic finding, emerging from the comparison between high resolution $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ excitation spectra of light and heavy Ln³⁺, is the occurrence of low-intensity bands on the low energy side of the spectra of the $N > 7$ members followed by several strong $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ bands.^{12,13} Invoking Hund's rule the weak bands have been associated with transitions from the $4f^N$ ($N > 7$) ground state to high-spin $4f^{N-1}5d^1$ states whereas the strong bands have been interpreted as transitions to low-spin $4f^{N-1}5d^1$ states,^{14,106} and, for this reason, they have been called spin-forbidden and spin-allowed bands, respectively.¹⁴ The energy separation between the lowest spin-forbidden and lowest spin-allowed transitions has also been investigated across the lanthanide series and it has been found to decrease from Tb³⁺ ($\sim 8000 \text{ cm}^{-1}$) to Tm³⁺ ($\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$).^{13,107} Spin-forbidden and spin-allowed emission bands have been observed in Er³⁺ and Tm³⁺ in fluorides with decay times in the μs and ns scales, respectively, which is consistent with their forbidden and allowed nature.¹⁴ Similar spectral features, namely, weak bands followed by strong bands at higher energies, have been found in heavy Ln²⁺ ions in solids, particularly in Tm²⁺^{16,17,19,108,109} and Yb²⁺,^{16,23} where the $4f^{N-1}5d^1$ manifold is well separated from the $4f^N$ states, but also in trivalent lanthanides like Dy³⁺ doped in KMgF₃.¹⁶ In analogy with the previous works on Ln³⁺ referred above,^{13,14} they have been interpreted as spin-forbidden and spin-allowed transitions, respectively.^{16,19,108,109}

However, a recent work²³ on Yb²⁺-doped SrCl₂ has challenged these interpretations by concluding that the distinction of the states involved is rather based on orbital symmetry than on spin composition, since all of the lowest $4f^{N-1}5d^1$ states are predominantly high-spin. Furthermore, the authors stress that the energy separation between high-spin and low-spin states cannot be inferred by inspection of spectral data but requires calculation, because most $4f^{N-1}5d^1$ states are of mixed spin parentage. These conclusions have been drawn from crystal field calculations and analyses.²³

In these circumstances, the main objective of the present work is to investigate, from the point of view of quantum chemistry, what is the high-spin and low-spin character of the lowest $4f^{N-1}5d^1$ states of heavy divalent lanthanide ions in solids and how does this character molds spectral features of the material which contains the impurity.

For this purpose, *ab initio* relativistic methods of quantum chemistry like the one we use here, which proceed in two-steps, are particularly useful: In a first step, a scalar relativistic (spin-orbit free) Hamiltonian is used and the focus is on a proper description of electron correlation, using wave function based methods. At this stage, spin is a good quantum number and the energy differences between high- and low-spin states are well defined. In a second step, the effects of electron correlation are transferred to a spin dependent Hamiltonian and we perform spin-orbit configuration interaction (SO-CI)

calculations in a relatively small, energy-shifted determinantal space. The resulting spin-orbit wave functions are expressed in terms of states of all possible spin multiplicities, so that their high-spin and low-spin character is traced back. Also, the resulting transition energies and spectral properties (including absorption and emission band shapes) can be related to the high- and low-spin character and to the high- and low-spin energy differences obtained in the first step.

Yb^{2+} is the most suited heavy divalent lanthanide ion for this study, because its $4f^{14}$ ground state is a pure spin singlet, a pure low-spin state, which focuses the theoretical analyses on the $4f^{13}5d^1$ excited states. It is known that Yb^{2+} can be stabilized in CsCaBr_3 ,¹⁷ which is a very interesting host because it has been recently shown that it favors multiple emissions in heavy Ln^{2+} ions like Tm^{2+19} (see Chapter 8). Altogether, the analyses and predictions of quantum chemistry in this material result in a deeper understanding of the lowest part of the spectrum and serve to evaluate possible luminescent properties which could make future experimental work worth the effort.

Consequently, we have calculated the lowest $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$ absorption bands in the CsCaBr_3 crystal doped with Yb^{2+} by means of *ab initio* methods of quantum chemistry applied to the octahedral $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ defect cluster embedded in a reliable representation of CsCaBr_3 . A first, low intensity band is found on the low energy side of the spectrum followed by several strong absorption bands, in agreement with the observations mentioned above. The electronic structure of the states leading to these two types of excitations appears to be very different. Whereas the forbidden band can be described, as spin-forbidden transitions involving high-spin excited states, the next allowed band (and all other allowed bands observed) can be described as spin-enabled transitions to excited states with strong spin-orbit mixing, which can neither be described as high-spin states nor as low-spin states, and which get their intensity from quite limited (smaller than 45 %) low-spin $^1T_{1u}$ enabling character. This very different electronic structure is related to the fact that the lowest $4f^{13}5d(t_{2g})^1-1^3T_{1u}$ state is isolated from the rest of close-lying terms by an energy gap, which allows its lowest spin-orbit components to keep 90 % of its high-spin character. However the transition enabling $^1T_{1u}$ states lie close in energy to other terms, this resulting in extensive spin-orbit mixing and a number of spin-enabled absorption bands. In turn, the energy separation of the lowest lying 1^3T_{1u} state is related to the energy separation of the lowest lying Yb^{2+} free ion $4f^{13}5d^1-^3P$ term as calculated without spin-orbit interaction.

This chapter will be organized as follows. In the first section, the details calculations will be given. After that, we will analyze the results of the spin-free calculations, in order to study, in the next section, the spin-orbit results and their influence in the absorption spectrum, and the nature of the states which lead to the absorption bands. Finally, we present the conclusions.

7.3. Detalles computacionales

Hemos llevado a cabo cálculos *ab initio* siguiendo los modelos descritos en el capítulo de métodos. Para ello, definimos el cluster sobre el que usaremos la parte metodológica de

alto nivel como la impureza más los primeros vecinos: (YbBr₆)⁴⁻, donde el Yb²⁺ sustituye a un Ca²⁺ en posiciones octaédricas. Los efectos de los iones del sólido serán incorporados a través de potenciales AIMP de *embedding* en el hamiltoniano del cluster. Estos potenciales se han obtenido para los iones Ca²⁺, Cs⁺ y Br⁻, llevando a cabo cálculos autoconsistentes de iones embebidos a nivel Hartree-Fock en la red de CsCaBr₃, una perovskita cúbica cuya constante de celda es $a_0=5.6900\text{\AA}$.¹¹⁰ El conjunto total de AIMP está destinado a representar los efectos clásicos y mecanocuánticos de los iones localizados en un cubo de longitud $4a_0$ centrado en el hueco de la impureza; para el resto de los iones de la red se han usado cargas puntuales situadas en un cubo de longitud $7a_0$ usando cargas enteras para todos ellos salvo en los iones de las fronteras que tendrán cargas fraccionarias según el método de Evjen.¹⁰³

Para representar los *cores* del cluster (YbBr₆)⁴⁻, usaremos AIMP relativistas de *cores*, [Kr] para el Yb¹¹¹ y [Ar,3d] para los Br.⁷⁵ El conjunto de funciones gaussianas de base de valencia para el Yb es (14s10p10d8f),¹¹² complementada con tres funciones de tipo *g* que dan un máximo solapamiento radial con los orbitales atómicos $4f$, usando una contracción de [6s5p6d4f1g]. Para los ligandos Br, el conjunto de base de valencia ha sido (9s9p4d)[3s5p2d] que incluye tres funciones de tipo *d* que proporcionan un solapamiento radial máximo con los orbitales de *core* 3d, una función de polarización de tipo *d*¹¹³ y una función difusa de tipo *p* para aniones con un exponente $\zeta = 0.03681605$.¹¹⁴ Además, se han incluido funciones en los iones segundos vecinos Ca²⁺ para garantizar la condición de ortogonalidad fuerte con el entorno. La base sobre los Ca (10s7p), preparada a partir de cálculos autoconsistentes de iones embebidos en la red, se ha contraído a [1s1p] y corresponde a los orbitales atómicos de valencia más externos del Ca²⁺ (3s y 3p).

Los cálculos en el cluster han sido realizados del siguiente modo: en un primer paso, se han llevado a cabo cálculos autoconsistentes de espacio activo completo sobre estados promediados (SA-CASSCF) sin incluir las interacciones espín-órbita, usando el hamiltoniano relativista Cowan-Griffin-Wood-Boring¹¹¹ AIMP de cluster embebido omitiendo los operadores de espín-órbita. Estos cálculos incluyen los efectos del entorno, efectos relativistas escalares y la correlación no dinámica en las configuraciones $4f^{14}$, $4f^{13}5d^1$ y $4f^{13}6s^1$. El espacio activo corresponde a la distribución de los 14 electrones de capa abierta en 13 orbitales moleculares con carácter predominante de Yb $4f$, $5d$ y $6s$, refiriéndonos a estos cálculos como CASSCF(4f,5d,6s). La correlación dinámica se introduce a partir de la función de onda SA-CASSCF mediante cálculos de teoría de perturbaciones a segundo orden con estados múltiples, MS-CASPT2 (*Multi State Complete Active Space Second Order Perturbation Theory*),^{49,50,64,65} donde correlacionamos 80 electrones de valencia que ocupan los orbitales moleculares del cluster con carácter predominante Yb $4d$, $5s$, $5p$, $4f$, $5d$ y $6s$ y Br $4s$, $4p$, denominando estos cálculos como MS-CASPT2(Br48,Yb32). Para realizar estos cálculos hemos usado el programa MOLCAS.⁸⁹

En un segundo paso, hemos hecho cálculos de interacción de configuraciones incluyendo los efectos de espín-órbita con el hamiltoniano Cowan-Griffin-Wood-Boring AIMP, a partir de ahora SO-CI, donde el operador de acoplamiento de espín-órbita está modificado por un factor de 0.9.¹¹⁵ El operador de desplazamiento de energías (sfss) transfiere los efectos de la correlación dinámica obtenidos a nivel MS-CASPT2(Br48,Yb32) a un espacio de configuraciones más pequeño. Éste es usado en los cálculos SO-CI que incluyen un espacio activo restringido formado por la referencia $4f^{13}5d^1$ y $4f^{13}6s^1$ más todas las simples

excitaciones desde los orbitales moleculares $4f$, $5d$ y $6s$ a los orbitales virtuales. Estos cálculos se han llevado a cabo con el programa COLUMBUS.¹¹⁶ Posteriormente hemos calculado los momentos de transición de dipolo eléctrico usando los programas EPCISO.⁸⁷

Por último, a partir de los datos obtenidos en los cálculos SO-CI y usando la aproximación semiclásica dependiente del tiempo de Heller^{117–119} (ver Apéndice B) hemos calculado la curva envolvente correspondiente a la progresión para el modo de vibración a_{1g} para cada transición permitida por momento dipolar eléctrico, $4f^{14}-1 A_{1g} \rightarrow 4f^{13}5d^1-4f^{13}6s^1-i T_{1u}$ ($i = 1, 10$), obteniendo el perfil del espectro de absorción teórico, usando factores de ensanchamiento 40 y 5 cm^{-1} para los espectros de baja y alta resolución, respectivamente. Para llevar a cabo este procedimiento usamos: i) las distancias de equilibrio, ii) las frecuencias de vibración del modo totalmente simétrico a_{1g} , iii) las correspondientes diferencias de energías mínimo a mínimo y iv) las fuerzas de oscilador de absorción.

7.4. Análisis de los resultados sin acoplamiento espín-órbita

Dado que el Yb^{2+} es el lantánido divalente que tiene el mayor número de electrones en la capa $4f$, podemos esperar que el efecto de la correlación dinámica se encuentre entre los mayores de toda la serie lantánida, dado que este efecto depende del número de pares $4f$ - $4f$ que tiene el ion en cuestión.

Estos efectos de la correlación electrónica, son evidentes tanto a nivel computacional, aumentando enormemente el tiempo de cálculo, como en términos de corrección de la energía de transición. Además, dado que estamos estudiando un lantánido, los efectos relativistas escalares y el acoplamiento espín-órbita son de vital importancia a la hora de describir la estructura electrónica así como las energías de transición. excitados en este material.

El alto coste computacional de la correlación electrónica se explica de la siguiente manera. Por una lado, hay un gran número de electrones de capa abierta, un total de 14, que están distribuidos entre un total de 13 orbitales moleculares, aquellos que son más relevantes y que permiten generar las configuraciones electrónicas necesarias para el estudio de los estados excitados, es decir, $4f^{13}5d^1$ y $4f^{13}6s^1$. Este espacio activo (14 electrones en 13 orbitales) produce un espacio de configuraciones de referencia muy grande, del orden de 100000 configuraciones que implica un alto coste computacional. Sin embargo, a pesar del tamaño del espacio de referencia, los efectos de la correlación dinámica no quedan completamente descritos, por lo que hay que tratar dicha correlación con un método perturbativo, como vemos a continuación.

En la Tabla 7.1 mostramos los resultados de los cálculos sin acoplamiento espín-órbita a nivel CASSCF y CASPT2, para todos los estados de alto ($^3\Gamma$) y bajo espín ($^1\Gamma$) correspondientes a la configuración $4f^{13}5d(t_{2g})^1$. Podemos observar que los estados excitados de más baja energía, en especial el 1^3T_{1u} se encuentran muy próximos al estado fundamental 1^1A_{1g} . Esto se explica debido a la falta de correlación dinámica.

Tabla 7.1: Constantes espectroscópicas de CsCaBr₃:Yb²⁺ para la configuración $4f^{13}5d(t_{2g})^1$. Cálculo sin incluir el acoplamiento espín-órbita. Distancias de equilibrio (R_e) en Å, frecuencias vibracionales totalmente simétricas ($\bar{\nu}_{a_{1g}}$) y las transiciones mínimo a mínimo (T_e) relativas al estado fundamental $4f^{14} - 1^1A_{1g}$ en cm⁻¹. El promedio para todos los estados y la desviación cuadrática media de cada valor individual con respecto al promedio está indicado como $\langle 4f^{13}5d(t_{2g})^1 \rangle$

Estado	CASSCF($4f,5d,6s$)			MS-CASPT2(Br48,Yb32)		
	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e
1^1A_{1g}	2.820	192	0	2.732	184	0
$\langle 4f^{13}5d(t_{2g})^1 \rangle$	2.796 ± 0.001	192 ± 1		2.703 ± 0.002	187 ± 1	
1^3T_{1u}	2.799	193	2302	2.708	185	28406
2^3T_{1u}	2.797	192	5637	2.705	188	31098
1^3E_u	2.797	192	5401	2.705	188	31469
1^3T_{2u}	2.797	192	5582	2.704	188	31685
1^1E_u	2.796	192	6404	2.705	189	32039
1^1T_{2u}	2.796	193	6655	2.701	188	32194
1^1T_{1u}	2.797	193	7285	2.701	184	32328
1^3A_{2u}	2.795	192	7717	2.704	186	32397
2^1T_{1u}	2.797	192	8969	2.700	188	33281
2^3T_{2u}	2.795	192	8281	2.703	188	33286
2^1E_u	2.795	191	8368	2.703	188	33365
3^3T_{1u}	2.796	192	9057	2.703	187	33382
2^3E_u	2.795	191	8239	2.704	188	33653
1^1A_{1u}	2.794	192	9722	2.704	188	34285
3^1T_{1u}	2.797	192	11531	2.700	186	34362
1^3A_{1u}	2.794	192	9754	2.703	188	34505
1^1A_{2u}	2.793	191	10238	2.703	187	34886
2^1T_{2u}	2.795	192	9910	2.703	187	34901

Para incluir la correlación electrónica dinámica, realizamos cálculos MS-CASPT2, en los que tomando como base las funciones de onda CASSCF tratamos de un modo perturbativo dicha correlación. Esto hace que las diferencias de energía entre los estados excitados y el fundamental se vean incrementadas 25000 cm⁻¹ en promedio. Podemos explicar estas correcciones tan grandes a la energía de las transiciones debidas a la correlación dinámica del siguiente modo: la correlación electrónica es mucho mayor para los pares electrónicos $4f$ - $4f$, dado que se encuentran más cercanos entre sí, que para los pares $4f$ - $5d$ que están más separados. Además, el número de pares $4f$ - $4f$ sustituidos por pares $4f$ - $5d$ en las transiciones $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$ es máximo cuando N=14 y por tanto la transición sufre una corrección de correlación máxima para el Yb²⁺.

Si analizamos los resultados MS-CASPT2(Br48,Yb32) (ver Tabla 7.1 y Figura 7.1) y nos fijamos en lo concerniente al alto y bajo espín observamos que:

- El estado más bajo corresponde a un estado de alto espín, $1\ ^3T_{1u}$, que se encuentra separado del resto de estados $3,1\Gamma$ de la configuración $4f^{13}5d(t_{2g})^1$, por un gap de energía de 2700 cm^{-1} aproximadamente.
- El resto de los estados se encuentran muy cercanos entre sí, en especial los tres estados $1T_{1u}$ (líneas discontinuas, Figura 7.1). Estos son particularmente importantes, dado que en ausencia de acoplamiento espín-órbita, las transiciones $1\ ^1A_{1g} \rightarrow i\ ^1T_{1u}$ son las únicas permitidas por momento dipolar eléctrico, y por tanto, es el carácter de $1T_{1u}$ en los estados excitados con espín-órbita, lo que posibilitará las transiciones permitidas por momento dipolar eléctrico.

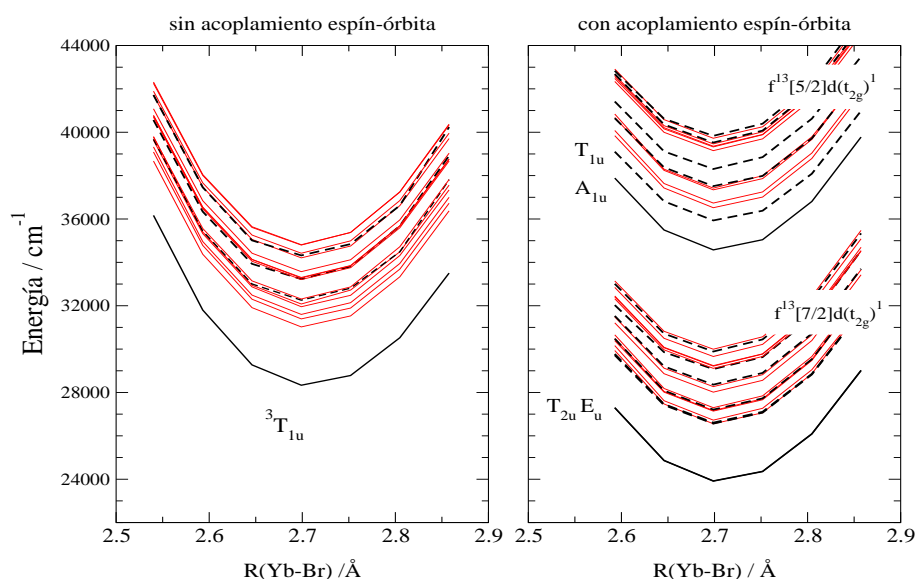


Figura 7.1: Curvas de energía potencial de la configuración $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ correspondientes al modo de vibración totalmente simétrico. Todos los resultados incluyen efectos de *embedding* y correlación electrónica. Izquierda: Cálculos MS-CASPT2(Br48,Yb32) sin espín-órbita. La línea negra sólida corresponde al estado $1\ ^3T_{1u}$, las líneas discontinuas son los estados $1T_{1u}$. Derecha: Cálculos SO-CI. Con curvas discontinuas se muestran los estados T_{1u} . Con curvas negras sólidas, los estados más bajos de cada configuración $4f^{13}[7/2]5d(t_{2g})^1$ y $4f^{13}[5/2]5d(t_{2g})^1$, con su simetría.

7.5. Análisis de los resultados con acoplamiento espín-órbita

Una vez incluidos los efectos escalares relativistas y la correlación dinámica llevamos a cabo cálculos SO-CI para incluir el acoplamiento espín-órbita. Los resultados se presentan en la Tabla 7.2 y en la Figura 7.1. A partir de los datos de la Tabla 7.2 hemos calculado el espectro de absorción $4f^{14}-4f^{13}5d(t_{2g})^1$ que se muestra en la Figura 7.2.

Tabla 7.2: Resultados de los cálculos de (YbBr₆)⁴⁻ para la configuración $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ que incluyen efectos de *embedding*, correlación de 80 electrones de valencia, efectos relativistas y acoplamiento espín-órbita. Se dan las distancias de enlace (R_e) en Å, las frecuencias vibracionales totalmente simétricas ($\bar{\nu}_{a_{1g}}$) y las transiciones mínimo a mínimo (T_e) relativas al estado fundamental $4f^{14} - 1^1A_{1g}$ en cm⁻¹, las fuerzas de oscilador f y el análisis de las funciones de onda espín-órbita. El promedio de los estados y la desviación cuadrática media se indica como $\langle 4f^{13}5d(t_{2g})^1 \rangle$

Estado	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e	$f \times 10^2$ ^a	Porcentaje de las funciones sin espín-órbita ^b					
1 A_{1g}	2.732	185	0 99.96	1 $^1A_{1g}$						
Configuración $4f^{13}[7/2(^2F)] \times 5d(t_{2g})^1$ $\langle R_e \rangle = 2.704 \pm 0.001$; $\langle \bar{\nu}_{a_{1g}} \rangle = 186 \pm 2$										
1 T_{2u}	2.708	186	23890	0.273	89.98	1 $^3T_{1u}$				
1 E_u	2.708	186	23902		90.02	1 $^3T_{1u}$	5.64	1 $^3T_{2u}$		
2 E_u	2.706	188	26544		41.25	1 1E_u	36.64	2 $^3T_{1u}$	16.13	1 $^3T_{2u}$
1 T_{1u}	2.705	184	26555		37.59	2 $^3T_{1u}$	33.99	1 $^1T_{1u}$	11.74	1 3E_u
2 T_{1u}	2.705	184	26598	1.260	9.49	1 $^3T_{1u}$				
					32.20	1 $^3T_{1u}$	15.20	2 $^1T_{1u}$	13.59	1 $^3T_{2u}$
					11.76	2 $^3T_{1u}$	10.49	3 $^1T_{1u}$	6.57	1 $^1T_{1u}$
2 T_{2u}	2.704	189	26718		5.66	3 $^3T_{1u}$				
					33.91	1 $^1T_{2u}$	32.40	1 3E_u	21.50	2 $^3T_{1u}$
					9.54	1 $^3T_{2u}$				
1 A_{1u}	2.705	186	27132	0.030	94.34	2 $^3T_{1u}$				
3 T_{2u}	2.704	188	27160		63.10	1 $^3T_{2u}$	11.98	1 3E_u	9.72	2 $^3T_{1u}$
3 T_{1u}	2.705	187	27200		5.43	3 $^3T_{1u}$				
					45.13	1 3E_u	24.15	2 $^3T_{1u}$	11.99	1 $^3T_{2u}$
1 A_{2u}	2.704	188	27292		9.17	2 $^3T_{2u}$				
					93.26	1 $^3T_{2u}$				
4 T_{2u}	2.704	186	28008	0.000	43.81	2 $^3T_{2u}$	41.93	1 $^3A_{2u}$	5.20	2 3E_u
3 E_u	2.704	187	28264		54.82	3 $^3T_{1u}$	27.55	2 1E_u	13.73	1 $^3T_{2u}$
4 T_{1u}	2.704	186	28355		47.20	2 3E_u	31.81	2 $^3T_{2u}$	9.42	1 $^1T_{1u}$
5 T_{1u}	2.703	183	29072		0.084	28.23	2 $^1T_{1u}$	21.17	2 $^3T_{2u}$	15.98
4 E_u	2.704	187	29107		12.30	1 $^3T_{2u}$	8.18	1 $^3A_{1u}$	5.66	1 $^3T_{1u}$
					56.64	2 $^3T_{2u}$	19.17	2 1E_u	14.08	1 1E_u
					5.23	3 $^3T_{1u}$				
5 T_{2u}	2.703	187	29209	0.489	54.29	3 $^3T_{1u}$	17.94	2 3E_u	12.43	1 $^1T_{2u}$
2 A_{1u}	2.704	186	29231		5.48	2 $^1T_{2u}$	5.46	1 3E_u		
					48.89	1 $^1A_{1u}$	42.10	3 $^3T_{1u}$		
6 T_{2u}	2.703	187	29655		39.70	2 $^1T_{2u}$	26.06	2 3E_u	15.77	1 $^3A_{2u}$
6 T_{1u}	2.703	186	29884	0.489	5.78	1 3E_u				
					43.21	3 $^3T_{1u}$	38.70	1 $^3A_{1u}$		
2 A_{2u}	2.703	187	29992		47.59	2 $^3T_{2u}$	45.80	1 $^1A_{2u}$	6.46	1 $^3T_{2u}$
Configuración $4f^{13}[5/2(^2F)] \times 5d(t_{2g})^1$										
3 A_{1u}	2.707	186	34560	1.524	93.95	1 $^3T_{1u}$				
7 T_{1u}	2.707	182	35916		40.38	1 $^3T_{1u}$	29.72	3 $^1T_{1u}$	15.27	1 $^3T_{2u}$
7 T_{2u}	2.706	186	36508		8.84	1 3E_u				
					54.03	2 $^3T_{1u}$	32.35	1 3E_u	6.41	2 3E_u
5 E_u	2.705	187	36725	2.304	41.87	1 $^3T_{2u}$	37.28	2 $^3T_{1u}$	12.65	2 1E_u
6 E_u	2.705	188	37334		40.14	1 1E_u	25.92	2 $^3T_{2u}$	14.54	2 $^3T_{1u}$
8 T_{2u}	2.703	189	37420		10.89	1 $^3T_{2u}$				
					42.27	1 $^1T_{2u}$	16.65	1 $^3T_{2u}$	8.89	3 $^3T_{1u}$
8 T_{1u}	2.706	182	37503		6.78	1 3E_u	6.44	1 $^3A_{2u}$	5.56	1 $^3T_{1u}$
					32.16	1 $^3T_{2u}$	21.80	2 $^1T_{1u}$	19.72	3 $^1T_{1u}$
9 T_{1u}	2.703	184	38301	0.033	15.48	1 3E_u				
					37.78	1 $^1T_{1u}$	15.61	2 $^3T_{1u}$	12.29	1 $^3T_{2u}$

9 T_{2u}	2.704	186	39146		11.15	1 3E_u	10.78	2 3E_u			
					34.52	2 3E_u	29.82	2 $^3T_{2u}$	16.87	3 $^3T_{1u}$	
					7.44	2 $^1T_{2u}$	6.10	1 $^3A_{2u}$			
3 A_{2u}	2.703	186	39319		51.16	1 $^1A_{2u}$	48.40	2 $^3T_{2u}$			
7 E_u	2.704	186	39350		33.82	3 $^3T_{1u}$	32.88	2 1E_u	12.65	2 $^3T_{2u}$	
					11.30	1 $^3T_{2u}$	5.49	2 $^3T_{1u}$			
10 T_{2u}	2.703	186	39459		39.77	2 $^1T_{2u}$	24.27	1 $^3A_{2u}$	16.19	2 $^3T_{2u}$	
					9.23	3 $^3T_{1u}$					
10 T_{1u}	2.703	186	39518	0.165	32.78	3 $^3T_{1u}$	22.81	2 $^3T_{2u}$	17.46	2 3E_u	
					14.99	1 $^3A_{1u}$					
4 A_{1u}	2.704	186	39716		55.25	3 $^3T_{1u}$	42.76	1 $^1A_{1u}$			
11 T_{1u}	2.703	184	39830	0.021	28.49	1 $^3A_{1u}$	20.20	2 $^1T_{1u}$	18.06	2 3E_u	
					10.38	2 $^3T_{2u}$	9.25	3 $^1T_{1u}$	8.10	3 $^3T_{1u}$	

La importancia del acoplamiento espín-órbita en los cristales dopados con Yb^{2+} resulta evidente si comparamos las superficies de energía potencial de la configuración $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ de la Figura 7.1. Se observa un desdoblamiento de la configuración $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ en dos configuraciones, las cuales, usando terminología del ion libre, corresponden al desdoblamiento de la subcapa $4f^{13}$ en las componentes $4f^{13}[J = 7/2]$ y $4f^{13}[J = 5/2]$. Esta separación aparece reflejada en el espectro de absorción como un gap de energía entre las bandas asociadas a los orígenes 6 T_{1u} y 7 T_{1u} . Este gap es visible porque los efectos espín-órbita sobre la subcapa $4f^{13}$ dominan frente a los efectos de campo cristalino. Este tipo de desdoblamiento no se observa con sistemas similares con actínidos, donde los efectos espín-órbita y del campo cristalino en la subcapa $5f$ son comparables y por tanto la configuración $5f^{13}6d(t_{2g})^1$ no se subdivide en dos configuraciones equivalentes $5f^{13}[J = 7/2]$ y $5f^{13}[J = 5/2]$.

Una vez incluidos todos los efectos y alcanzado el más alto nivel metodológico posible en este trabajo, estamos en disposición de analizar el carácter de alto y bajo espín de los estados $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ y cómo afecta la composición de la función de onda espín-órbita a las características espectrales, dado que los responsables de las primeras bandas de absorción y emisión corresponden a los estados más bajos de la configuración $4f^{13}[7/2]5d(t_{2g})^1$.

En la Tabla 7.2 y la Figura 7.1 podemos observar las consecuencias de la separación del estado más bajo de alto espín 1 $^3T_{1u}$ del resto de estados en los resultados espín-órbita. Los estados 1 T_{2u} (90 % 1 $^3T_{1u}$) y 1 E_u (90 % 1 $^3T_{1u}$) pueden ser identificados como dos de las componentes del estado 1 $^3T_{1u}$ por su carácter dominante del mismo. Además, estos dos estados espín-órbita también se encuentran separados del resto de los estados por 2600 cm^{-1} . Las transiciones $A_{1g} \rightarrow 1 T_{2u}, 1 E_u$ son prohibidas por dipolo eléctrico lo que nos da una banda de relativamente baja intensidad de absorción vibrónica que hemos indicado en el espectro de absorción (Figura 7.2) mediante una barra vertical.

Por otra parte, los restantes estados independientes del espín de la configuración, se encuentran muy cercanos entre sí dando lugar a una mezcla importante de espín-órbita, fácilmente observable en las funciones de onda de los siguientes estados a mayor energía

^aFuerzas de oscilador para las absorciones $1 A_{1g} \rightarrow i T_{1u}$ calculadas a la distancia de equilibrio del estado fundamental: 2.732 Å.

^bPesos indicados en porcentajes y correspondientes a cálculos a la distancia $R(\text{Yb-Br}) = 2.705$ Å.

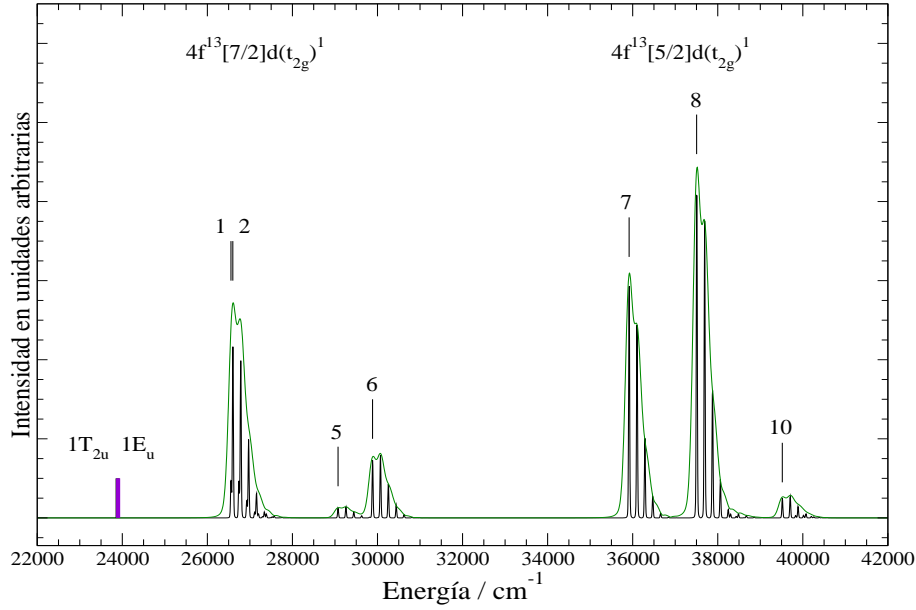


Figura 7.2: Espectro de absorción teórico del CsCaBr₃:(YbBr₆)⁴⁻ correspondiente a los estados excitados $4f^{13}[7/2]5d(t_{2g})^1$ y $4f^{13}[5/2]5d(t_{2g})^1$. Se muestran los orígenes electrónicos $i T_{1u}$ $i=1, 2, 5, 6, 7, 8, 10$. Los orígenes correspondientes a las transiciones prohibidas por momento dipolar eléctrico ($1 A_{1g} \rightarrow 1 T_{2u}, 1 E_u$) se indican con una barra vertical.

(Tabla 7.2): $2 E_u$ (41 % $1^1 E_u$, 37 % $2^3 T_{2u}$), $1 T_{1u}$ (38 % $2^3 T_{1u}$, 34 % $1^1 T_{1u}$), $2 T_{1u}$ (32 % $1^3 T_{1u}$, 15 % $2^1 T_{1u}$) y también en la mayor parte de los estados espín-órbita.

Como resultado de esta mezcla, no hay ningún estado espín-órbita que presente un carácter predominante de bajo espín. En particular, los tres estados $^1 T_{1u}$, que son los responsables de las bandas de absorción permitidas, se mezclan tanto con el resto de los estados que el carácter total $^1 T_{1u}$ en los estados cuya transición es permitida por momento dipolar eléctrico nunca es superior al 45 %. Observamos que en las tres bandas de absorción más intensas, asociadas a los orígenes $2 T_{1u}$, $7 T_{1u}$ y $8 T_{1u}$, el carácter total de $^1 T_{1u}$ es de 32 %, 30 % y 42 % respectivamente.

Como dijimos anteriormente, esta estructura electrónica tan diferente está relacionada con el hecho de que el estado $1^3 T_{1u}$ permanece separado del resto de los términos más bajos de la configuración $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ por un gap de energía de 2700 cm^{-1} . Además hay una diferencia de energía de 3900 cm^{-1} con el primer estado con transición permitida por momento dipolar eléctrico, $1^1 T_{1u}$.

Tabla 7.3: Resultados de los cálculos SO-CI donde la energía del estado 1^3T_{1u} ha sido desplazada respecto a su valor actual en el hamiltoniano sfss SO en una cantidad $E_{desp}(1^3T_{1u})$. El gap de energía sobre 1^3T_{1u} , $E_{gap}(1^3T_{1u})$, y las energías de transición vertical se dan en cm^{-1} . Se presentan los pesos de las funciones de onda de independientes del espín cuya contribución a la función de onda SO sea mayor de un 10 %.

$E_{desp}(1^3T_{1u})$		+2700	+1400	0	-2700
$E_{gap}(1^3T_{1u})$		0	1400	2700	5400
$\Delta E(1^3T_{1u} \rightarrow 1^1T_{1u})$		1200	2600	3900	6600
<hr/>					
$\Delta E(1^1T_{2u} \rightarrow 1^1E_u)$		56	54	54	52
$\Delta E(1^1T_{2u} \rightarrow 1^1T_{1u})$		399	1560	2700	3798
$\Delta E(1^1T_{2u} \rightarrow 2^1T_{1u})$		891	1991	2762	5192
$\Delta E(1^1T_{2u} \rightarrow 3^1A_{1u})$		10862	10718	10646	10669
<hr/>					
Estado		Pesos de las funciones independientes del espín			
1^1T_{2u}	1^3T_{1u}	74	87	90	93
1^1E_u	1^3T_{1u}	73	87	90	93
1^1T_{1u}	1^3T_{1u}				62
	2^3T_{1u}	49	49	38	
	1^1T_{1u}	41	41	34	
2^1T_{1u}	1^3E_u	54	42		
	1^3T_{1u}		13	32	
	2^3T_{1u}	21	12	12	49
	1^1T_{1u}				41
	2^1T_{1u}		15	15	
3^1A_{1u}	1^3T_{1u}	92	94	94	85

Para corroborar este hecho hemos llevado a cabo los siguientes experimentos: hemos calculado las energías de transición vertical $4f^{14}-4f^{13}5d(t_{2g})^1$ a nivel SO-CI desplazando la energía del estado de alto espín 1^3T_{1u} en 2700, 1350, 0 y -2700 cm^{-1} , añadiendo dentro del hamiltoniano SO sfss la energía correspondiente a cada situación. De este modo, el gap de energía entre el estado 1^3T_{1u} y el siguiente estado más bajo en energía será de 0, 1400, 2700 y 5400 cm^{-1} respectivamente y la diferencia de energía entre los estados de alto y bajo espín $\Delta E = (1^3T_{1u} - 1^1T_{1u})$ variará en 1200, 2600, 3900 y 6000 cm^{-1} .

Un resumen de los datos obtenidos en este experimento numérico se presenta en la Tabla 7.3 y en la Figura 7.3, donde podemos observar el efecto de la variación del gap de energía entre el estado 1^3T_{1u} y el resto de los estados que se encuentran por encima de él. Todos estos datos han sido obtenidos a la distancia de equilibrio del estado fundamental, $R_{eq} = 2.707 \text{ \AA}$, desde donde se produce la absorción.

Se observa, en la Tabla 7.3 y en la Figura 7.3, que al aumentar el gap de energía por encima del 1^3T_{1u} desde 0 hasta 5400 cm^{-1} , la energía de separación entre la primera banda prohibida debida a los estados $1T_{2u}$ y $1E_u$, y la primera banda permitida, asociada a los estados $1T_{1u}$ y $2T_{1u}$, aumenta. Al mismo tiempo, el carácter de 1^3T_{1u} en los estados $1T_{2u}$ y $1E_u$ aumenta también, llegando a ser de más del 90 %. Además, el incremento de energía entre las bandas prohibida y permitida aumenta con una pendiente próxima a 1, hasta una energía $E_{\text{gap}}(1^3T_{1u}) = 2700 \text{ cm}^{-1}$, donde hay un cruce evitado entre los estados $1T_{1u}$ y $2T_{1u}$. Esto corresponde a un cambio significativo en su estructura electrónica que se refleja en la composición de sus funciones de onda. Así pues, según aumentamos el gap de energía, la composición de la función de onda del estado $1T_{1u}$ revela que éste es una de las componentes espín-órbita del estado 1^3T_{1u} .

Esto nos indica una evolución hacia un desdoblamiento puramente de tipo Landé, que corresponde a un estado 1^3T_{1u} aislado cuyas componentes del grupo doble son $1T_{2u}$, $1E_u$, $1T_{1u}$ y $3A_{1u}$. El espectro de absorción muestra una banda de baja intensidad en la zona de bajas energías seguida por varias bandas más intensas, lo que está de acuerdo con las observaciones previas en lantánidos pesados Ln^{3+} y Ln^{2+} .

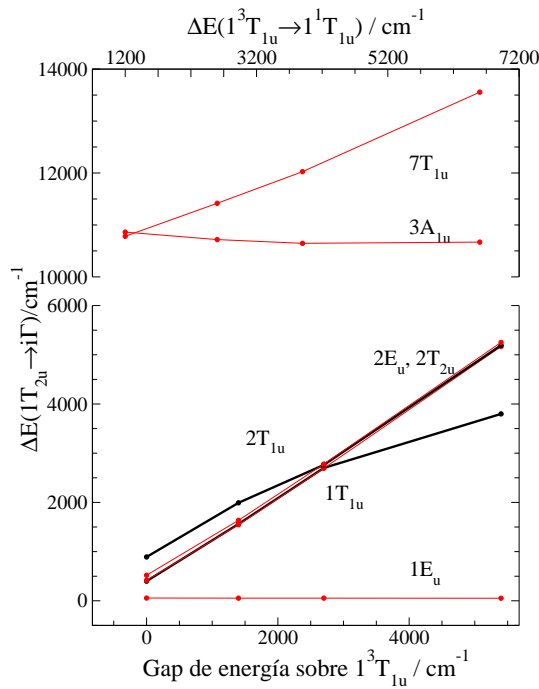


Figura 7.3: Variación de las diferencias de energías verticales (relativas al $1T_{2u}$) con el gap de energía por encima de 1^3T_{1u} y con la diferencia de energía entre los estados de alto y bajo espín ($1^3T_{1u} \rightarrow 1^1T_{1u}$). Se presentan solamente los estados más bajos de las configuraciones $4f^{13}[7/2]5d(t_{2g})^1$ y $4f^{13}[5/2]5d(t_{2g})^1$.

La estructura electrónica que dan estos dos tipos de excitaciones es muy diferente. Las bandas prohibidas de la zona de bajas energías pueden ser descritas como transiciones prohibidas por espín (o de espín prohibido) que involucran estados puramente de alto espín aislados. Pero la siguiente banda (permitida) y el resto de las bandas permitidas no pueden ser descritas como transiciones permitidas por espín que involucran estados de bajo

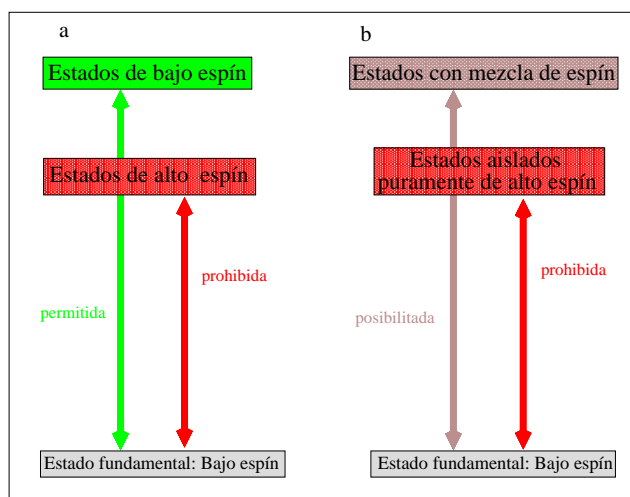


Figura 7.4: Representación esquemática de la naturaleza de las transiciones más bajas y estados que las involucran. A la izquierda representamos la controversia existente entre los estados de alto y bajo espín. A la derecha la conclusión del presente trabajo.

espín como es comúnmente aceptado (Figura 7.4, a). Sin embargo, podemos describirlas como transiciones posibilitadas por espín que involucran estados excitados con una fuerte mezcla espín-órbita (Figura 7.4, b), los cuales no pueden ser etiquetados ni como alto ni como bajo espín. Todos ellos toman su intensidad del carácter limitado (menor del 45 %) de ${}^1T_{1u}$.

7.6. Conclusiones

Hemos calculado el espectro de absorción $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d(t_{2g})^1$ del CsCaBr₃:Yb²⁺ usando métodos relativistas de la química cuántica basados en función de onda. Está compuesto de una banda de baja intensidad en la zona de menor energía seguida de numerosas bandas de absorción más intensas. La estructura electrónica de los estados que dan lugar a estos dos tipos de excitaciones parece ser muy diferente y podemos extraer las siguientes conclusiones:

- La banda de más baja energía, prohibida, puede ser descrita como una transición prohibida por el espín que involucra estados de alto espín dado que su carácter de 1^3T_{1u} es del 90 %.
- Las bandas permitidas no pueden ser descritas como transiciones permitidas por el espín que involucran estados de bajo espín. Tampoco pueden ser descritas como transiciones permitidas por su parte espacial (orbital) que involucren estados de alto espín, dado que estos estados excitados son una mezcla extensa de términos de diferentes simetrías espaciales y de espín.
- Las bandas permitidas pueden ser descritas como transiciones posibilitadas por el espín cuya intensidad viene dada por su carácter limitado (menor al 45 %) de 1^3T_{1u} .

A través de un experimento numérico con el hamiltoniano independiente del espín, vemos que las diferencias entre las estructuras electrónicas que dan lugar a estas bandas están relacionadas con el hecho de que el conjunto de estados de la configuración $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ está dividido por un gap de energía que separa al estado más bajo, 1^3T_{1u} , del resto de los términos, los cuales se encuentran muy cercanos entre sí. Como consecuencia de esto, las componentes espín-órbita más bajas del 1^3T_{1u} permanecen un 90 % puras, mientras que para los restantes términos, entre los que se encuentran los 1-3 1^3T_{1u} que posibilitan la absorción, se observa un fuerte acoplamiento espín-órbita. Como resultado, hay una dispersión del carácter de 1^3T_{1u} , el cual nunca es mayor del 45 %, lo que provoca un número de bandas de absorción posibilitadas por el espín.

7.7. Conclusions

We have calculated the $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d(t_{2g})^1$ absorption spectrum of $\text{CsCaBr}_3:\text{Yb}^{2+}$ crystals using wave function based relativistic methods of quantum chemistry. It is made of a first low intensity band on the low energy side followed by several strong absorption bands. The electronic structure of the states leading to these two types of excitations appears to be very different and the following conclusions can be drawn relative to their high-spin and low-spin character:

- the lowest forbidden band can be described as due to spin-forbidden transitions involving high-spin excited states because their $1\ ^3T_{1u}$ character is 90 %.
- The allowed bands cannot be described as spin-allowed transitions involving low-spin excited states; they can neither be described as orbitally allowed transitions to predominantly high-spin states, because the excited states involved are an extensive mixture of terms of different spin and spatial symmetries.
- The allowed bands can be described as spin-enabled transitions because they get their intensity from their limited (smaller than 45 %) $1T_{1u}$ enabling character.

As revealed by a numerical experiment with a spin-orbit free Hamiltonian, this very different electronic structure is related to the fact that the $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ manifold is split by an energy gap which separates the lowest 1^3T_{1u} from the rest of terms, which, in turn, lie very close in energy from each other. As a consequence, the lowest spin-orbit components of 1^3T_{1u} remain 90 % pure, whereas strong spin-orbit coupling is observed between the remaining $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ terms, among which the 1–3 $1T_{1u}$ enabling ones lie. As a result there is a widespread electric dipole enabling $1T_{1u}$ character, which, although never higher than 45 %, leads to a number of spin-enabled absorption bands.

7.8. *Spin-forbidden and spin-enabled $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$ transitions of Yb^{2+} doped CsCaBr_3*

- Spin-forbidden and spin-enabled $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$ transitions of Yb^{2+} -doped CsCaBr_3
G. Sánchez-Sanz, L. Seijo and Z. Barandiarán
J. Chem. Phys **131**, 024505 (2009).

Spin-forbidden and spin-enabled $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$ transitions of Yb^{2+} -doped CsCaBr_3

Goar Sánchez-Sanz,¹ Luis Seijo,^{1,2} and Zoila Barandiarán^{1,2,a)}¹*Departamento de Química, C-XIV, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain*²*Instituto Universitario de Ciencia de Materiales Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain*

(Received 27 April 2009; accepted 15 June 2009; published online 14 July 2009)

The lowest part of the $4f \rightarrow 5d$ absorption spectrum of Yb^{2+} -doped CsCaBr_3 crystals has been calculated using methods of quantum chemistry and it is presented here. A first, low-intensity band is found on the low energy side of the spectrum, followed by several strong absorption bands, in agreement with experimental observations in trivalent and divalent lanthanide ions of the second half of the lanthanide series, doped in crystals. Based on Hund's rule, these transitions are usually interpreted as "spin-forbidden" and "spin-allowed" transitions, but this interpretation has been recently questioned in the literature. Here, a two-step relativistic method has been used which reveals the spin composition of the excited state wave functions. The forbidden band is found to be due to spin-forbidden transitions involving "high-spin" excited states because their 1^3T_{1u} character is 90%. However, the allowed bands cannot be described as spin-allowed transitions involving "low-spin" excited states. Rather, they correspond to "spin-enabled" transitions because they get their intensity from limited (smaller than 45%) electric dipole enabling low-spin 1^3T_{1u} character. Calculations using a spin-free Hamiltonian revealed that the difference in their electronic structures is related to the fact that the $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ manifold is split by an energy gap which separates the lowest (high-spin) 1^3T_{1u} from the rest of terms, which, in turn, lie very close in energy from each other. As a consequence, the lowest spin-orbit components of 1^3T_{1u} are shown to remain 90% pure when spin-orbit coupling is considered, whereas a strong spin-orbit coupling exists between the remaining $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ terms, among which the $1-3^1T_{1u}$ enabling ones lie. As a result, there is a widespread electric dipole enabling 1^3T_{1u} character, which, although never higher than 45%, leads to a number of spin-enabled absorption bands. © 2009 American Institute of Physics.

[DOI: [10.1063/1.3171567](https://doi.org/10.1063/1.3171567)]

I. INTRODUCTION

The interest of spectroscopic studies of lanthanide ions in solids has constantly increased motivated by their widening field of applications and favored by the rapidly growing capability of the experimental techniques. This has resulted in significant progress in the understanding of their electronic structure, particularly, the $4f^N$ manifolds of trivalent lanthanides (Ln^{3+}), which, in turn, has led the scientific community to face new challenges posed by higher energy levels and less stable oxidation states. An increased effort has been done recently in the study of the $4f^{N-1}5d^1$ states of Ln^{3+} , in spite of the fact that they occur at very high energies, in the UV-vacuum ultraviolet spectral range. Representative of these works are the systematic study of the $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ transitions of the light ($N \leq 7$) (Ref. 1) and heavy ($N > 7$) (Ref. 2) lanthanides in various wide band gap hosts and the works referenced therein. This effort has influenced and renewed the interest on the $4f^{N-1}5d^1$ states of the isoelectronic series of divalent lanthanide ions (Ln^{2+}), since, even though the divalent oxidation state is more difficult to stabilize in solid matrices, their $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ excitations occur at

much lower energies, in the near-IR, visible, and near-UV. An overview of Ln^{2+} works can be found in Ref. 3.

A basic finding, emerging from the comparison between high resolution $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ excitation spectra of light and heavy Ln^{3+} , is the occurrence of low-intensity bands on the low energy side of the spectra of the $N > 7$ members followed by several strong $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ bands.^{1,2} Invoking Hund's rule the weak bands have been associated with transitions from the $4f^N$ ($N > 7$) ground state to high-spin $4f^{N-1}5d^1$ states, whereas the strong bands have been interpreted as transitions to low-spin $4f^{N-1}5d^1$ states,^{4,5} and, for this reason, they have been called spin-forbidden and spin-allowed bands, respectively.⁵ The energy separation between the lowest spin-forbidden and lowest spin-allowed transitions has also been investigated across the series and it has been found to decrease from Tb^{3+} ($\sim 8000 \text{ cm}^{-1}$) to Tm^{3+} ($\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$).^{2,6} Spin-forbidden and spin-allowed emission bands have also been observed in Er^{3+} and Tm^{3+} in fluorides with decay times in the microsecond and nanosecond scales, respectively, which is consistent with their forbidden and allowed natures.⁵

Similar spectral features, namely, weak bands followed by strong bands at higher energies, have been found in heavy Ln^{2+} ions in solids, particularly in Tm^{2+} (Refs. 7–11) and

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: zoila.barandiaran@uam.es.

Yb^{2+} (Refs. 3 and 10), where the $4f^{N-1}5d^1$ manifold is well separated from the $4f^N$ states, but also in Dy^{2+} doped in KMgF_3 .¹⁰ In analogy with the previous works on Ln^{3+} referred above,^{2,5} they have been interpreted as spin-forbidden and spin-allowed transitions, respectively.^{7,8,10,11}

However, a recent work on Yb^{2+} -doped SrCl_2 (Ref. 3) has challenged these interpretations by concluding that the distinction of the states involved is rather based on orbital symmetry than on spin composition, since all of the lower $4f^{N-1}5d^1$ states are predominantly high spin. Furthermore, the authors stress that the energy separation between high-spin and low-spin states cannot be inferred by inspection of spectral data but requires calculation because most $4f^{N-1}5d^1$ states are of mixed spin parentage. These conclusions have been drawn from crystal field calculations and analyses.³

In these circumstances, the point of view of quantum chemistry on what is the high-spin and low-spin characters of the lowest $4f^{N-1}5d^1$ states of heavy divalent lanthanide ions in solids and how does this character molds their spectral features is useful, and it is the main goal of this work.

For this purpose, *ab initio* relativistic methods of quantum chemistry like the one we use here, which proceed in two steps, are particularly useful: In a first step, a scalar relativistic [spin-orbit (SO)-free] Hamiltonian is used and the focus is on a proper description of electron correlation, for which state-of-the-art wave function based methods are used. At this stage, spin is a good quantum number and the energy differences between high- and low-spin states are well defined. In a second step, the effects of electron correlation are transferred to a spin dependent Hamiltonian and SO configuration interaction (CI) calculations are done in a relatively small, energy-shifted determinantal space. The resulting SO wave functions are expressed in terms of states of all possible spin multiplicities, so that their high-spin and low-spin characters are traced back. Also, the resulting transition energies and spectral properties (including absorption and emission band shapes) can be related to the high- and low-spin characters and to the high- and low-spin energy differences obtained in the first step.

Yb^{2+} is the most suited heavy divalent lanthanide ion for this study because its $4f^{14}$ ground state is a pure spin singlet, a pure low-spin state, which focuses the theoretical analyses on the $4f^{13}5d^1$ excited states. It is known that Yb^{2+} can be stabilized in CsCaBr_3 ,¹⁰ which is a very interesting host because it has been recently shown that it favors multiple emissions in heavy Ln^{2+} ions such as Tm^{2+} .⁷ Therefore, the $\text{CsCaBr}_3:\text{Yb}^{2+}$ crystal is a good choice for the basic research intended here. Moreover, the study of the electronic structure of even higher excited states, addressed in a separate work,¹² should reveal its potentiality as a multiply luminescent material. Altogether, the analyses and predictions of quantum chemistry in this material result in a deeper understanding of the lowest part of the spectrum (also applicable to other heavy lanthanides, as discussed) and serve to evaluate possible luminescent properties which could make future experimental work worth the effort.

Consequently, we have calculated the lowest $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$ absorption bands of $\text{CsCaBr}_3:\text{Yb}^{2+}$ by means of *ab initio* methods of quantum chemistry applied to the octa-

hedral $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ defect cluster embedded in a reliable representation of CsCaBr_3 . A first, low-intensity band is found on the low energy side of the spectrum followed by several strong absorption bands, in agreement with the observations mentioned above. The electronic structure of the states leading to these two types of excitations appears to be very different: Whereas the forbidden band can be described, according to the quantum chemical calculations and analyses, as “spin-forbidden” transitions involving “high-spin” excited states, the next allowed band (and all other allowed bands observed) can be described as “spin-enabled” transitions to excited states with strong SO mixing, which can neither be described as high-spin states nor as low-spin states, and which get their intensity from quite limited (smaller than 45%) low-spin $^1T_{1u}$ enabling character. This very different electronic structure is related to the fact that the lowest $4f^{13}5d(t_{2g})^1 1^3T_{1u}$ state is isolated from the rest of close-lying terms by an energy gap, which allows its lowest SO components to keep 90% of its high-spin character, whereas the transition enabling $^1T_{1u}$ states lie close in energy to other terms, this resulting in extensive SO mixing and a number of spin-enabled absorption bands. In turn, the energy separation of the lowest lying 1^3T_{1u} state is related to the energy separation of the lowest lying Yb^{2+} free ion $4f^{13}5d^1 - ^3P$ term as calculated without SO interaction.¹² The details of the calculations are given in Sec. II; their results are discussed in Sec. III, and the conclusions appear in Sec. IV.

II. DETAILS OF THE CALCULATIONS

A number of applications on lanthanide^{13,14} and actinide^{15,16} ions in solids have revealed the adequacy of the relativistic *ab initio* model potential (AIMP) embedded cluster method,^{17,18} in combination with correlation methods based on multireference wave functions,^{19–23} as an acceptable methodological framework which allows for the calculation of the local structure around an *f*-element impurity and its so-called *f–f* and *f–d* transitions in ionic crystals. Acceptable compromises between feasibility of the calculations and accuracy of the results have allowed to set reasonable standard choices for cluster size, molecular basis sets needed for the molecular orbital expansions, and active spaces that define the multiconfigurational set upon which correlated wave functions are built. We use here such standards specifying only the technical details. We refer to the methodological references for the details of the methods.

The standard choice for the defect cluster is to define it as the impurity plus its first neighbors: $(\text{YbBr}_6)^{4-}$, in this case, where Yb^{2+} ions substitute for Ca^{2+} ions at octahedral sites. The effects of the surrounding host ions are incorporated by the AIMP embedding potentials included in the cluster Hamiltonian. These potentials have been obtained in this work for the Cs^+ , Ca^{2+} , and Br^- ions by performing self-consistent embedded ion calculations at the Hartree–Fock level, in the CsCaBr_3 perovskite using the experimental structure for cubic CsCaBr_3 ($a_0=5.69$ Å).²⁴ These total ion embedding AIMPs are used to represent the classical and quantum mechanical effects of the ions located within a cube of length $4a_0$ centered at the impurity site; point charges are

used for the remaining ions within a cube of length $7a_0$, using the nominal charges for all of them except the frontier ions, which bear fractional charges according to Evjen's method.²⁵

Within the (YbBr₆)⁴⁻ cluster, relativistic core AIMP's are used to represent the [Kr] core of Yb (Ref. 26) and the [Ar, 3d] cores of Br;²⁷ the corresponding Yb Gaussian valence basis set (14s10p10d8f),²⁸ supplemented with three *g*-type functions that give maximum radial overlap with the 4f atomic orbital, was used contracted as [6s5p6d4f1g]. In the case of Br, the valence basis set used (9s9p4d)[3s5p2d] includes three *d*-type orthogonality functions which give maximum radial overlap with the 3d core orbital, one *d*-type polarization function²⁹ and one *p*-type diffuse function for anions with orbital exponent $\zeta=0.036\ 816\ 05$.³⁰ Basis functions have also been included at the second neighbor Ca sites to favor strong orthogonality with the environment; the Ca (10s7p) set used in the preparatory self-consistent embedded ion calculations was used contracted as [1s1p], which corresponds to the external Ca²⁺ 3s and 3p embedded atomic orbitals.

Electron correlation and SO coupling were combined together as follows: In a first, SO free step, state-average complete active space self-consistent field calculations¹⁹ (SA-CASSCF) were performed using the relativistic Wood-Boring AIMP (Ref. 31) embedded cluster Hamiltonian omitting the SO operators. These calculations account for embedding effects, scalar relativistic effects, and nondynamic electron correlation within the $4f^{14}$, $4f^{13}5d^1$, and $4f^{13}6s^1$ manifolds of states. The active space results from distributing the 14 open-shell electrons in 13 active molecular orbitals with main character Yb 4f, 5d, 6s, this being the standard choice of active space for a lanthanide;³² it will be referred to as CASSCF(4f,5d,6s). Dynamic electron correlation was taken into account using the SA-CASSCF wave functions in subsequent multistate second-order perturbation theory calculations (MS-CASPT2),²⁰⁻²³ where 80 valence electrons occupying the cluster molecular orbitals with main character Br 4s, 4p and Yb 4d, 5s, 5p, 4f, and 5d/6s were correlated; these calculations will be referred to as MS-CASPT2(Br48,Yb32). The program MOLCAS was used for these calculations.³³ In a second step of calculations with the full Wood-Boring AIMP Hamiltonian,³¹ which includes the SO coupling operator (scaled by a factor of 0.9, as proposed in Ref. 34), we performed double-group SO CI calculations. The shifting operator included in this Hamiltonian, the so-called spin-free-state-shifting (sfss) operator,³⁵ transports the dynamic electron correlation effects retrieved at the SO-free MS-CASPT2(Br48,Yb32) level onto the smaller configurational space used in the SO CI calculations, which include the restricted active space formed by the $4f^{13}5d^1$ and $4f^{13}6s^1$ multireference plus all single excitations from the 4f, 5d, and 6s molecular orbitals to the virtual orbitals. For these calculations, the bases described above were truncated to Yb[6s5p6d4f], Br[3s3p]. We will refer to these calculations as SO-CI; they were done using the COLUMBUS package.³⁶ The EPCISO program³⁷ was used to calculate electric dipole transition moments. All AIMP data (for embedding and/or for cores) and valence basis sets can be found in Ref. 38.

The theoretical absorption profiles were produced using the SO-CI results and the semiclassical time-dependent approach of Heller³⁹⁻⁴¹ to calculate the a_{1g} vibrational envelope of each individual electric dipole allowed transition $4f^{14}-1A_{1g} \rightarrow 4f^{13}5d(t_{2g})^1-iT_{1u}$ ($i=1, 11$). To do this, the calculated equilibrium distance and a_{1g} vibrational frequency of the ground and excited states were used together with the corresponding minimum-to-minimum energy differences and absorption oscillator strengths. The same procedures and methods were used in U⁴⁺-doped Cs₂GeF₆; see Ref. 42 for details.

III. RESULTS AND DISCUSSION

As stated in Sec. I, the main objective of this work is to investigate the relationship between the spectral features of the lowest electronic $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ transitions of heavy lanthanide ions in solids and the high- and low-spin characters of the states involved applying *ab initio* methods of quantum chemistry to the representative system CsCaBr₃:Yb²⁺. The lowest $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ electronic transitions of the octahedral (YbBr₆)⁴⁻ embedded cluster are found to have $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d(t_{2g})^1$ main configurational character. Higher excited states are studied elsewhere.¹²

We report and discuss here the results following the two-step strategy of the relativistic quantum chemical calculations. In Sec. III A, the results of scalar relativistic (SO-free) calculations are discussed, focusing on the effects of electron correlation and on the energy differences between high- and low-spin states (spin triplets and singlets, in our case). In Sec. III B, we discuss the results of SO calculations, the high- and low-spin characters of the wave functions, and we relate the transition energies and spectral properties with the high- and low-spin characters and with the high- and low-spin energy differences discussed in Sec. III A.

A. SO free results: High-spin states, low-spin states, and their energy differences

The use of the AIMP embedding makes it possible to concentrate the methodological and computational effort on the (YbBr₆)⁴⁻ embedded cluster electronic structure. For this fragment we have used state-of-the-art levels of methodology presently applicable to molecules containing heavy open-shell elements and having large manifolds of excited states (see Sec. II for details). Such high demands are related to two characteristics that are discussed and become apparent in this and Sec. III B, respectively. On the one hand, the impact of electron correlation in this system can be expected to be among the largest in the lanthanide series, both in terms of computational demands and in terms of transition energy corrections. On the other hand, relativistic effects including SO coupling are crucial in a lanthanide bearing material, and the combination of this requirement with that of electron correlation, for so many excited states, suggests the convenience of the two-step relativistic method used here.

The computational demands of electron correlation stem from the fact that the large number of open-shell electrons (14), distributed in the relevant valence molecular orbitals (with main character Yb 4f, 5d, and 6s), produces a very large reference configurational space (the present SA-

TABLE I. Spectroscopic constants of the $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ states of the $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ cluster embedded in CsCaBr_3 . Spin-free Hamiltonian calculations. Yb–Br bond distances R_e in Å, totally symmetric vibrational frequencies $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ in cm^{-1} , and minimum-to-minimum energy differences T_e , relative to the $4f^{14}-1^1A_{1g}$ ground state, in cm^{-1} . Manifold averages and mean square deviations of the individual values with respect to the averages are labeled as $\langle 4f^{13}5d(t_{2g})^1 \rangle$.

State	CASSCF ($4f, 5d, 6s$)			MS-CASPT2(Br48,Yb32)		
	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e
1^1A_{1g}	2.820	192	0	2.732	184	0
$\langle 4f^{13}5d(t_{2g})^1 \rangle$	2.796 ± 0.001	192 ± 1		2.703 ± 0.002	187 ± 1	
1^3T_{1u}	2.799	193	2302	2.708	185	28 406
2^3T_{1u}	2.797	192	5637	2.705	188	31 098
1^3E_u	2.797	192	5401	2.705	188	31 469
1^3T_{2u}	2.797	192	5582	2.704	188	31 685
1^1E_u	2.796	192	6404	2.705	189	32 039
1^1T_{2u}	2.796	193	6655	2.701	188	32 194
1^1T_{1u}	2.797	193	7285	2.701	184	32 328
1^3A_{2u}	2.795	192	7717	2.704	186	32 397
2^1T_{1u}	2.797	192	8969	2.700	188	33 281
2^3T_{2u}	2.795	192	8281	2.703	188	33 286
2^1E_u	2.795	191	8368	2.703	188	33 365
3^3T_{1u}	2.796	192	9057	2.703	187	33 382
2^3E_u	2.795	191	8239	2.704	188	33 653
1^1A_{1u}	2.794	192	9722	2.704	188	34 285
3^1T_{1u}	2.797	192	11531	2.700	186	34 362
1^3A_{1u}	2.794	192	9754	2.703	188	34 505
1^1A_{2u}	2.793	191	10238	2.703	187	34 886
2^1T_{2u}	2.795	192	9910	2.703	187	34 901

CASSCF calculations include some 10^5 configurations). Even so, this level of methodology is not able to represent the dynamic correlation effects properly, as it can be observed in Table I, where all high- ($^3\Gamma$) and low-spin ($^1\Gamma$) states of the $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ manifold are shown and are found to be very close in energy to the ground state. Rather, the CASSCF wave functions are the basis on which dynamic correlation is treated preturbationally (MS-CASPT2 calculations), and this improvement is found to increase the $4f^{13}-4f^{13}5d(t_{2g})^1$ energy differences by some $25\,000\text{ cm}^{-1}$ in average, as it can be seen in Table I. The large transition energy corrections due to dynamic electron correlation can be associated with the fact that electron correlation is much larger for tight $4f-4f$ electron pairs than for far more separated $4f-5d$ electron pairs and the number of $4f-4f$ pairs substituted by $4f-5d$ pairs in the $4f^N-4f^{N-1}5d^1$ interconfigurational transitions is largest for $N=14$.

If we concentrate now on the best SO-free results, the following conclusions, relative to the high-spin and low-spin $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ states and their energy differences, can be drawn (see MS-CASPT2 results in Table I and potential energy surfaces on the left of Fig. 1). (i) The lowest high-spin state, 1^3T_{1u} , appears to be well separated in energy from the rest of $^3\Gamma$ terms of the manifold by an energy gap of about 2700 cm^{-1} . (ii) The remaining high- and low-spin states are significantly closer to each other in energy. This is particularly so for the three $^1T_{1u}$ states of the $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ manifold (see dashed curves on the left of Fig. 1). The latter is relevant because, in the absence of SO coupling, the $1^1A_{1g} \rightarrow i^1T_{1u}$ transitions are the only electric dipole allowed transitions,

and hence, it is the $^1T_{1u}$ character of the SO excited states that enables electric dipole allowed transitions.

B. SO coupling results: High-spin and low-spin characters of the $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ states and spectral features

Once scalar relativistic effects and dynamic electron correlation have been accounted for, it is possible to proceed to the second step to include SO coupling as well. We discuss here the results of the SO-CI calculations described in Sec. II for the $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ manifold; they appear in Table II and on the right of Fig. 1. We have also calculated the $4f^{14}$

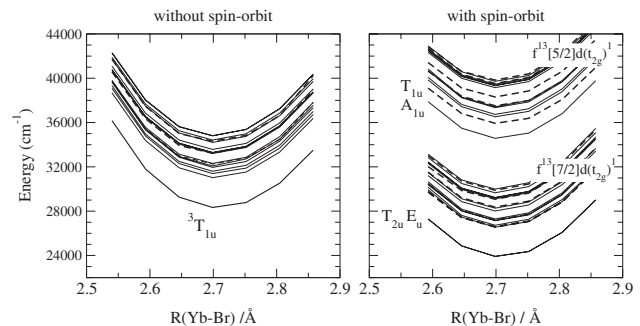


FIG. 1. Breathing mode potential energy curves of the $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ manifold of $\text{CsCaBr}_3:(\text{YbBr}_6)^{4-}$. All results include embedding effects and electron correlation. Left: SO-free MS-CASPT2(Br48,Yb32) calculations; $^1T_{1u}$ states are plotted with dashed lines. Right: SO CI calculations. T_{1u} states are plotted with dashed lines. The symmetries of the lowest two states of the two differentiated $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})^1$ and $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})^1$ manifolds are indicated. See text for details.

TABLE II. Results of the calculations on the (YbBr₆)⁴⁻ cluster that include CsCaBr₃ embedding, 80 valence electron correlation, and relativistic effects, including SO coupling. Yb-Br bond distances R_e in Å, totally symmetric vibrational frequencies $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ in cm⁻¹, minimum-to-minimum energy differences T_e , relative to the $4f^{14}-1A_{1g}$ ground state, in cm⁻¹, absorption oscillator strengths f , and analyses of the SO wave functions. Manifold averages and mean square deviations of the individual values with respect to the averages are labeled as $\langle 4f^{13}5d(t_{2g})^1 \rangle$.

State	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e	$f \times 10^2$ ^a	Weights of SO-free wave functions ^b					
1 A_{1g} $\langle 4f^{13}5d(t_{2g})^1 \rangle$	2.732 2.704 \pm 0.001	185 186 \pm 2	0							
$4f^{13}[7/2(^2F)] \times 5d(t_{2g})^1$ submanifold										
1 T_{2u}	2.708	186	23 890		89.98	01 $^3T_{1u}$				
1 E_u	2.708	186	23 902		90.02	01 $^3T_{1u}$	5.64	01 $^3T_{2u}$		
2 E_u	2.706	188	26 544		41.25	01 1E_u	36.64	02 $^3T_{1u}$	16.13	01 $^3T_{2u}$
1 T_{1u}	2.705	184	26 555	0.273	37.59	02 $^3T_{1u}$	33.99	01 $^1T_{1u}$	11.74	01 3E_u
					9.49	01 $^3T_{1u}$				
2 T_{1u}	2.705	184	26 598	1.260	32.20	01 $^3T_{1u}$	15.20	02 $^1T_{1u}$	13.59	01 $^3T_{2u}$
					11.76	02 $^3T_{1u}$	10.49	03 $^1T_{1u}$	6.57	01 $^1T_{1u}$
					5.66	03 $^3T_{1u}$				
2 T_{2u}	2.704	189	26 718		33.91	01 $^1T_{2u}$	32.40	01 3E_u	21.50	02 $^3T_{1u}$
					9.54	01 $^3T_{2u}$				
1 A_{1u}	2.705	186	27 132		94.34	02 $^3T_{1u}$				
3 T_{2u}	2.704	188	27 160		63.10	01 $^3T_{2u}$	11.98	01 3E_u	9.72	02 $^3T_{1u}$
					5.43	03 $^3T_{1u}$				
3 T_{1u}	2.705	187	27 200	0.030	45.13	01 3E_u	24.15	02 $^3T_{1u}$	11.99	01 $^3T_{2u}$
					9.17	02 $^3T_{2u}$				
1 A_{2u}	2.704	188	27 292		93.26	01 $^3T_{2u}$				
4 T_{2u}	2.704	186	28 008		43.81	02 $^3T_{2u}$	41.93	01 $^3A_{2u}$	5.20	02 3E_u
3 E_u	2.704	187	28 264		54.82	03 $^3T_{1u}$	27.55	02 1E_u	13.73	01 $^3T_{2u}$
4 T_{1u}	2.704	186	28 355	0.000	47.20	02 3E_u	31.81	02 $^3T_{2u}$	9.42	01 $^1T_{1u}$
5 T_{1u}	2.703	183	29 072	0.084	28.23	02 $^1T_{1u}$	21.17	02 $^3T_{2u}$	15.98	03 $^1T_{1u}$
					12.30	01 $^3T_{2u}$	8.18	01 $^3A_{1u}$	5.66	01 $^3T_{1u}$
4 E_u	2.704	187	29 107		56.64	02 $^3T_{2u}$	19.17	02 1E_u	14.08	01 1E_u
					5.23	03 $^3T_{1u}$				
5 T_{2u}	2.703	187	29 209		54.29	03 $^3T_{1u}$	17.94	02 3E_u	12.43	01 $^1T_{2u}$
					5.48	02 $^1T_{2u}$	5.46	01 3E_u		
2 A_{1u}	2.704	186	29 231		48.89	01 $^1A_{1u}$	42.10	03 $^3T_{1u}$		
6 T_{2u}	2.703	187	29 655		39.70	02 $^1T_{2u}$	26.06	02 3E_u	15.77	01 $^3A_{2u}$
					5.78	01 3E_u				
6 T_{1u}	2.703	186	29 884	0.489	43.21	03 $^3T_{1u}$	38.70	01 $^3A_{1u}$		
2 A_{2u}	2.703	187	29 992		47.59	02 $^3T_{2u}$	45.80	01 $^1A_{2u}$	6.46	01 $^3T_{2u}$
$4f^{13}[5/2(^2F)] \times 5d(t_{2g})^1$ submanifold										
3 A_{1u}	2.707	186	34 560		93.95	01 $^3T_{1u}$				
7 T_{1u}	2.707	182	35 916	1.524	40.38	01 $^3T_{1u}$	29.72	03 $^1T_{1u}$	15.27	01 $^3T_{2u}$
					8.84	01 3E_u				
7 T_{2u}	2.706	186	36 508		54.03	02 $^3T_{1u}$	32.35	01 3E_u	6.41	02 3E_u
5 E_u	2.705	187	36 725		41.87	01 $^3T_{2u}$	37.28	02 $^3T_{1u}$	12.65	02 1E_u
6 E_u	2.705	188	37 334		40.14	01 1E_u	25.92	02 $^3T_{2u}$	14.54	02 $^3T_{1u}$
					10.89	01 $^3T_{2u}$				
8 T_{2u}	2.703	189	37 420		42.27	01 $^1T_{2u}$	16.65	01 $^3T_{2u}$	8.89	03 $^3T_{1u}$
					6.78	01 3E_u	6.44	01 $^3A_{2u}$	5.56	01 $^3T_{1u}$
8 T_{1u}	2.706	182	37 503	2.304	32.16	01 $^3T_{2u}$	21.80	02 $^1T_{1u}$	19.72	03 $^1T_{1u}$
					15.48	01 3E_u				
9 T_{1u}	2.703	184	38 301	0.033	37.78	01 $^1T_{1u}$	15.61	02 $^3T_{1u}$	12.29	01 $^3T_{2u}$
					11.15	01 3E_u	10.78	02 3E_u		
9 T_{2u}	2.704	186	39 146		34.52	02 3E_u	29.82	02 $^3T_{2u}$	16.87	03 $^3T_{1u}$
					7.44	02 $^1T_{2u}$	6.10	01 $^3A_{2u}$		
3 A_{2u}	2.703	186	39 319		51.16	01 $^1A_{2u}$	48.40	02 $^3T_{2u}$		
7 E_u	2.704	186	39 350		33.82	03 $^3T_{1u}$	32.88	02 1E_u	12.65	02 $^3T_{2u}$
					11.30	01 $^3T_{2u}$	5.49	02 $^3T_{1u}$		
10 T_{2u}	2.703	186	39 459		39.77	02 $^1T_{2u}$	24.27	01 $^3A_{2u}$	16.19	02 $^3T_{2u}$
					9.23	03 $^3T_{1u}$				
10 T_{1u}	2.703	186	39 518	0.165	32.78	03 $^3T_{1u}$	22.81	02 $^3T_{2u}$	17.46	02 3E_u
					14.99	01 $^3A_{1u}$				
4 A_{1u}	2.704	186	39 716		55.25	03 $^3T_{1u}$	42.76	01 $^1A_{1u}$		
11 T_{1u}	2.703	184	39 830	0.021	28.49	01 $^3A_{1u}$	20.20	02 $^1T_{1u}$	18.06	02 3E_u
					10.38	02 $^3T_{2u}$	9.25	03 $^1T_{1u}$	8.10	03 $^3T_{1u}$

^aOscillator strengths for the $1 A_{1g} \rightarrow i T_{1u}$ absorptions were calculated at the ground state equilibrium distance of 2.732 Å.

^bWeights (in %) larger than 5% are given. They have been calculated at $R(\text{Yb-Br})=2.705$ Å.

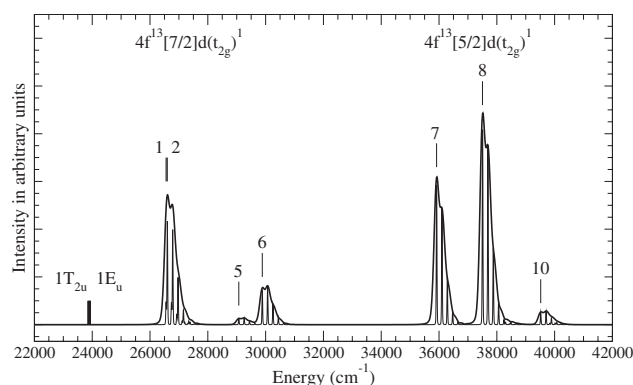


FIG. 2. Calculated absorption spectrum of $\text{CsCaBr}_3:(\text{YbBr}_6)^{4-}$ using SO CI data from Table II and different values for the line broadening parameter (40 and 5 cm^{-1} in the low and high resolution spectra, respectively). Electronic origins iT_{1u} are indicated for $i=1,2,5,6,7,8,10$. The first two electric dipole forbidden electronic origins ($1A_{1g} \rightarrow 1T_{2u}$, $1E_u$) are indicated as vertical bars.

$-4f^{13}5d(t_{2g})^1$ absorption spectrum using the results of Table II; it is shown in Fig. 2 (see Sec. II for details).

The importance of SO coupling in this Yb containing material becomes evident if the calculated potential energy surfaces of the $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ manifold in Fig. 1 are compared. A major effect is the splitting of the manifold into two submanifolds which, using free ion language, correspond to the splitting of the $4f^{13}$ subshell into $4f^{13}[J=7/2]$ and $4f^{13}[J=5/2]$ components. Consequently with this, the $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d(t_{2g})^1$ absorption spectrum shows an energy gap of some 6000 cm^{-1} between the bands associated with excitations to $6T_{1u}$ and $7T_{1u}$, as indicated in Fig. 2. This effect becomes visible in this lanthanide system because the SO effects on the $4f^{13}$ subshell are dominant, whereas the crystal field effects on the $4f^{13}$ subshell (resulting here from the interactions with the Br ligands in the cluster and the interactions with the CsCaBr_3 AIMP embedding) are relatively small. This type of splitting is not observed in similar actinide systems, such as U^{4+} containing crystals, where the SO and crystal effects on the $5f^1$ subshell are of comparable magnitude and the $5f^16d(t_{2g})^1$ manifold is not split into equivalent $5f^1[5/2]6d(t_{2g})^1$ and $5f^1[7/2]6d(t_{2g})^1$ submanifolds.⁴²

We can discuss now the high- and low-spin characters of the $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ states and how it affects the spectral features taking into account the composition of the SO wave functions presented in Table II. The lowest states of the $4f^{13}[7/2]5d(t_{2g})^1$ submanifold are most relevant, since they should be responsible for the first absorption/emission bands.

First of all, we can observe the consequences of the energy separation of the lowest high-spin state 1^3T_{1u} in the SO results (Fig. 1 right and Table II): States $1T_{2u}$ (90% 1^3T_{1u}) and $1E_u$ (90% 1^3T_{1u}) can be clearly identified as two of its SO components, given their dominant 1^3T_{1u} character; furthermore, they are also separated in energy from the next higher state by 2600 cm^{-1} . These states give electric dipole forbidden $A_{1g} \rightarrow 1T_{2u}, 1E_u$ absorptions and lead to a first, relatively low-intensity vibronic absorption band which we indicate as a vertical bar in Fig. 2.

In contrast, the proximity of the remaining terms, com-

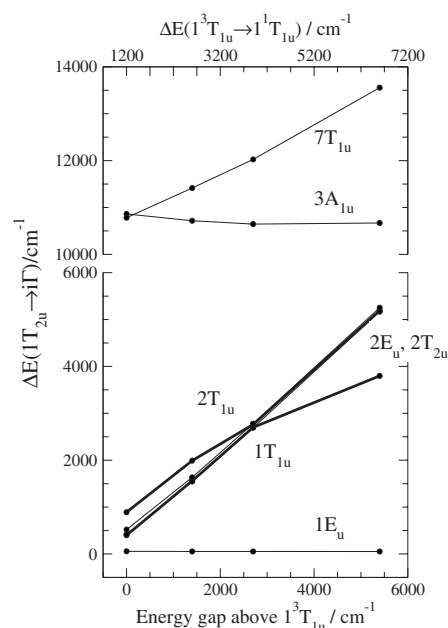


FIG. 3. Variation of vertical energy differences (relative to $1T_{2u}$) with the energy gap above 1^3T_{1u} and with the energy difference between high- and low-spin states $\Delta E(1^3T_{1u} \rightarrow 1^1T_{1u})$. Only the lowest states of the $4f^{13}[7/2]5d(t_{2g})^1$ and $4f^{13}[5/2]5d(t_{2g})^1$ submanifolds are presented. Calculations correspond to fixed Yb-Br distance, $R(\text{Yb}-\text{Br})=2.707 \text{ \AA}$.

mented in Sec. III A (Fig. 1, left), results in significant SO mixing, which is apparent in the next higher SO states (Table II), $2E_u$ (41% 2^1E_u , 37% 2^3T_{2u}), $1T_{1u}$ (38% 2^3T_{1u} , 34% 1^1T_{1u}), $2T_{1u}$ (32% 1^3T_{1u} , 15% 2^1T_{1u}), and also in most SO states. As a result of this mixing none of the SO states calculated shows dominant spin singlet character. In particular, the three $1T_{1u}$ enabling states mix so strongly with other terms that the total $1T_{1u}$ character of the electric dipole allowed T_{1u} states is always smaller than 45%, and it can be observed that the total $1T_{1u}$ characters of the three more intense bands in the calculated spectrum, which are associated with origins $2T_{1u}$, $7T_{1u}$, and $8T_{1u}$, are 32%, 30%, and 42%, respectively.

As we have just discussed, this very different electronic structure is related to the fact that the 1^3T_{1u} state is isolated from the rest of close-lying terms by an energy gap $E_{\text{gap}}(1^3T_{1u})=2700 \text{ cm}^{-1}$, and it is separated from the first enabling low-spin state, 1^1T_{1u} , by $\Delta E(1^3T_{1u} \rightarrow 1^1T_{1u})=3900 \text{ cm}^{-1}$. In order to show this, we have conducted the following computational experiments: We have calculated the vertical $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d(t_{2g})^1$ transition energies at the SO-CI level of calculation shifting the energy of the high-spin 1^3T_{1u} state by $E_{\text{shift}}(1^3T_{1u})=+2700, +1350, 0$, and -2700 cm^{-1} in the sfss SO Hamiltonian, so that the energy gap above 1^3T_{1u} is 0, 1400, 2700, and 5400 cm^{-1} , respectively, and the energy difference between the high- and low-spin states $\Delta E(1^3T_{1u} \rightarrow 1^1T_{1u})$ varies from 1200 to 2600, 3900, and 6600 cm^{-1} , respectively. [A selection of the results of these numerical experiments appears in Fig. 3 and Table III; they correspond to a fixed Yb-Br distance, $R(\text{Yb}-\text{Br})=2.707 \text{ \AA}$.] In effect, it can be observed that, as the energy gap above 1^3T_{1u} increases from 0 to 5400 cm^{-1} , the energy separation between the first forbidden band, due to

TABLE III. Results of SO CI calculations where the energy of 1^3T_{1u} is shifted relative to its actual value in the sfss SO Hamiltonian an amount $E_{\text{shift}}(1^3T_{1u})$. Energy gap above 1^3T_{1u} , $E_{\text{gap}}(1^3T_{1u})$, and vertical transition energies are given in cm^{-1} . Weights of SO free wave functions are given in % if larger than 10%.

		$E_{\text{shift}}(1^3T_{1u})$	+2 700	+1 400	0	−2700
		$E_{\text{gap}}(1^3T_{1u})$	0	1400	2700	5400
		$\Delta E(1^3T_{1u} \rightarrow 1^1T_{1u})$	1200	2600	3900	6600
		$\Delta E(1T_{2u} \rightarrow 1E_u)$	56	54	54	52
		$\Delta E(1T_{2u} \rightarrow 1T_{1u})$	399	1560	2700	3798
		$\Delta E(1T_{2u} \rightarrow 2T_{1u})$	891	1991	2762	5192
		$\Delta E(1T_{2u} \rightarrow 3A_{1u})$	10 862	10 718	10 646	10 669
State		Weights of SO-free wave functions				
$1T_{2u}$	1^3T_{1u}	74	87	90	93	
$1E_u$	1^3T_{1u}	73	87	90	93	
$1T_{1u}$	1^3T_{1u}					62
$2T_{1u}$	2^3T_{1u}	49	49	38		
	1^1T_{1u}	41	41	34		
	1^3E_u	54	42			
	1^3T_{1u}		13	32		
	2^3T_{1u}	21	12	12		49
$3A_{1u}$	1^1T_{1u}					41
	2^1T_{1u}		15	15		
	1^3T_{1u}	92	94	94		85

$1T_{2u}$ and $1E_u$ and the first allowed band, associated with $1T_{1u}$ and $2T_{1u}$, increases (see Table III and Fig. 3). At the same time, $1T_{2u}$ and $1E_u$ show increasingly pure 1^3T_{1u} character (see Table III). Furthermore, the energy difference between the forbidden and allowed bands increases with slope close to 1 up to $E_{\text{gap}}(1^3T_{1u})=2700 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3), where an avoided crossing between $1T_{1u}$ and $2T_{1u}$ occurs, which corresponds to a significant change in their electronic structure (cf. the composition of their wave functions in Table III), so that, as the largest energy gap used is approached, the composition of the $1T_{1u}$ wave function reveals that this state is becoming the T_{1u} component of 1^3T_{1u} , this indicating an evolution toward a pure Landé type of splitting corresponding to an isolated 1^3T_{1u} , whose four octahedral double-group components are $1T_{2u}$, $1E_u$, $1T_{1u}$, and $3A_{1u}$.

Altogether, the whole absorption spectrum of Fig. 2 shows a first low-intensity band on the low energy side of the spectrum followed by several strong absorption bands, in agreement with previous observations in heavy Ln^{3+} and Ln^{2+} ions, as discussed in Sec. I. The electronic structure of the states leading to these two types of excitations is very different, as we have just discussed. Whereas the forbidden band can be described as spin-forbidden transitions involving high-spin excited states, the next allowed band and all other allowed bands in Fig. 2, cannot be described as “spin-allowed” transitions involving “low-spin” excited states as usually accepted. Rather, they can be described as spin-enabled transitions involving excited states with strong SO mixing which can neither be labeled as high-spin states nor as low-spin states, and which get their intensity from limited (smaller than 45%) enabling 1^3T_{1u} character.

The only experimental report on Yb^{2+} -doped CsCaBr_3 crystals is that of Ref. 10, as far as we know. The emission spectrum at 77 K was presented showing two broad, structureless bands separated by some 1640 cm^{-1} . The lowest band is significantly less intense than the second band at 77

K and their peak positions can be roughly estimated to lie around $23\,000$ and $24\,500 \text{ cm}^{-1}$. According to our results the lower band should correspond to vibronic emissions from $1T_{2u}$ and $1E_u$ (both origins are calculated at $23\,900 \text{ cm}^{-1}$), whereas the higher band should correspond to a superposition of vibronic emission from $2E_u$ and electric dipole allowed emissions from $1T_{1u}$ and $2T_{1u}$ in thermal equilibrium (these origins are found at $25\,500$ – $25\,600 \text{ cm}^{-1}$). The experimental spectrum at 300 K shows the higher band loses intensity in favor of the lower one, which can be interpreted in terms of multiphonon relaxation being favored at room temperature.^{3,7}

IV. CONCLUSIONS

We have calculated the $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d(t_{2g})^1$ absorption spectrum of $\text{CsCaBr}_3:\text{Yb}^{2+}$ crystals using wave function based relativistic methods of quantum chemistry. It is made of a first low-intensity band on the low energy side followed by several strong absorption bands. The electronic structure of the states leading to these two types of excitations appears to be very different and the following conclusions can be drawn relative to their high-spin and low-spin characters. (1) The forbidden band can be described as due to spin-forbidden transitions involving high-spin excited states because their 1^3T_{1u} character is 90%. (2) The allowed bands cannot be described as spin-allowed transitions involving low-spin excited states; they can neither be described as orbitally allowed transitions to predominantly high-spin states because the excited states involved are an extensive mixture of terms of different spin and spatial symmetries. (3) The allowed bands can be described as spin-enabled transitions because they get their intensity from their limited (smaller than 45%) 1^3T_{1u} enabling character.

As revealed by a numerical experiment with a SO-free Hamiltonian, this very different electronic structure is related

to the fact that the $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ manifold is split by an energy gap which separates the lowest 1^3T_{1u} from the rest of terms, which, in turn, lie very close in energy from each other. As a consequence, the lowest SO components of 1^3T_{1u} remain 90% pure, whereas strong SO coupling is observed between the remaining $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ terms, among which the $1-3^1T_{1u}$ enabling ones lie. As a result there is a widespread electric dipole enabling $^1T_{1u}$ character, which, although never higher than 45%, leads to a number of spin-enabled absorption bands.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported in part by Ministerio de Ciencia e Innovación, Spain, under Contract Nos. CTQ2005-08550 and MAT2008-05379. G.S-S. acknowledges a FPI fellowship from Ministerio de Ciencia e Innovación, Spain.

- ¹L. van Pieterse, M. F. Reid, R. T. Wegh, S. Soverna, and A. Meijerink, *Phys. Rev. B* **65**, 045113 (2002).
- ²L. van Pieterse, M. F. Reid, G. W. Burdick, and A. Meijerink, *Phys. Rev. B* **65**, 045114 (2002).
- ³Z. Pan, C. Duan, and P. A. Tanner, *Phys. Rev. B* **77**, 085114 (2008).
- ⁴C. K. Jørgensen and J. S. Brinen, *Mol. Phys.* **6**, 629 (1963).
- ⁵R. T. Wegh and A. Meijerink, *Phys. Rev. B* **60**, 10820 (1999).
- ⁶L. van Pieterse, R. T. Wegh, A. Meijerink, and M. F. Reid, *J. Chem. Phys.* **115**, 9382 (2001).
- ⁷J. Grimm and H. U. Güdel, *Chem. Phys. Lett.* **404**, 40 (2005).
- ⁸J. Grimm, E. Beurer, and H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **45**, 10905 (2006).
- ⁹E. Beurer, J. Grimm, P. Gerner, and H. U. Güdel, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3110 (2006).
- ¹⁰P. Larsen, M. Adlung, and C. Wickleder, Rare Earth Conference, Wrocław, 2006 (unpublished), Abstract C13.
- ¹¹J. Grimm, O. S. Wenger, K. W. Krämer, and H. U. Güdel, *J. Lumin.* **126**, 590 (2007).
- ¹²G. Sánchez-Sanz, L. Seijo, and Z. Barandiarán (unpublished).
- ¹³P. A. Tanner, C. S. K. Mak, N. M. Edelstein, K. M. Murdoch, G. Liu, J. Huang, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13225 (2003).
- ¹⁴J. Gracia, L. Seijo, Z. Barandiarán, D. Curulla, H. Niemansverdriet, and W. van Gennip, *J. Lumin.* **128**, 1248 (2008).
- ¹⁵B. Ordejón, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **126**, 194712 (2007).
- ¹⁶F. Ruipérez, Z. Barandiarán, and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **127**, 144712 (2007).
- ¹⁷Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **89**, 5739 (1988).
- ¹⁸L. Seijo and Z. Barandiarán, in *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, edited by J. Leszczyński (World Scientific, Singapore, 1999), Vol. 4, p. 55.
- ¹⁹B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **48**, 157 (1980); P. E. M. Siegbahn, A. Heiberg, J. Almlöf, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **74**, 2384 (1981); P. Siegbahn, A. Heiberg, B. Roos, and B. Levy, *Phys. Scr.* **21**, 323 (1980).
- ²⁰K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **94**, 5483 (1990).
- ²¹K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96**, 1218 (1992).
- ²²J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, and L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 299 (1998).
- ²³A. Zaitsevskii and J. P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 597 (1995).
- ²⁴H. J. Seifert and D. Haberhauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **491**, 301 (1982).
- ²⁵H. M. Evgen, *Phys. Rev.* **39**, 675 (1932).
- ²⁶L. Seijo, Z. Barandiarán, and B. Ordejón, *Mol. Phys.* **101**, 73 (2003).
- ²⁷Z. Barandiarán and L. Seijo, *Can. J. Chem.* **70**, 409 (1992).
- ²⁸L. Seijo, Z. Barandiarán, and E. Harguindey, *J. Chem. Phys.* **114**, 118 (2001).
- ²⁹J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki, in *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, edited by S. Huzinaga (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- ³⁰B. Roos (unpublished).
- ³¹L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **102**, 8078 (1995).
- ³²L. Seijo and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **118**, 5335 (2003).
- ³³G. Karlström, R. Lindh, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P. O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, and L. Seijo, *Comput. Mater. Sci.* **28**, 222 (2003).
- ³⁴Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **118**, 7439 (2003).
- ³⁵L. Llugar, M. Casarrubios, Z. Barandiarán, and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **105**, 5321 (1996).
- ³⁶R. M. Pitzer, COLUMBUS suite of programs. (ARGOS, CNVRT, SCFPQ, LSTRN, CGDBG, and CIDBG); see A. H. H. Chang and R. M. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2500 (1989) (and references therein for a description. CNVRT and LSTRN have been adapted to handle AIMP integrals by L. Seijo. CIDBG has been modified for spin-free-state-shifted spin-orbit CI calculations by M. Casarrubios).
- ³⁷V. Vallet, L. Maron, C. Teichtel, and J.-P. Flament, *J. Chem. Phys.* **113**, 1391 (2000).
- ³⁸Detailed core and embedding AIMP data libraries in electronic format are available from the authors upon request or directly at the address <http://www.uam.es/quimica/aimp/Data/AIMPLibs.html>. See also Ref. 33.
- ³⁹E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **62**, 1544 (1975).
- ⁴⁰E. J. Heller, *Acc. Chem. Res.* **14**, 368 (1981).
- ⁴¹J. I. Zink and K. S. Shin, *Adv. Photochem.* **16**, 119 (1991).
- ⁴²B. Ordejón, M. Karbowiak, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **125**, 074511 (2006).

Capítulo 8

CsCaBr₃:Yb²⁺. Gaps de energía y emisión espontánea múltiple

8.1. Introducción

El crecimiento de los estudios de las propiedades ópticas de los lantánidos divalentes dopados en cristales en los últimos años puede ser debido a dos características. La primera de ellas es que las transiciones $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ se encuentran a mucha menor energía que en los lantánidos trivalentes isoelectrónicos, en el infrarrojo cercano, visible y ultravioleta cercano, lo que les hace más accesibles. La segunda de las características, desde un punto de vista práctico, es que las configuraciones $4f^{N-1}5d^1$ de los lantánidos pesados pueden contener varios estados excitados metaestables, como se deduce de que diferentes trabajos experimentales han detectado dos bandas de emisión^{16,23} y una inusual emisión espontánea múltiple.^{16,18,19}

También se ha observado aumento en la frecuencia en la emisión, de verde (absorción) a azul (emisión) en diversos sistemas con lantánidos divalentes. Esta conversión ha sido interpretada en términos de mecanismos de transferencia energética donde dos o más estados $4f^{N-1}5d^1$ están involucrados. Estas características espectroscópicas resaltan el potencial luminiscente de los lantánidos divalentes en el campo de la iluminación y la investigación láser¹²⁰ y muestran que estos iones pueden tener un futuro prometedor en combinación con diodos (LED) como fuentes emisoras de luz.¹⁷

La estabilidad de los estados excitados de los iones lantánidos en cristales fue investigada ya en primeros trabajos espectroscópicos (ver las revisiones de Rubio²² y Pan²³). Se observó que si dos niveles espín-órbita estaban lo suficientemente cercanos en energía, el nivel superior no sería lo bastante estable como para emitir. Este hecho promovió el estudio de la estabilidad de los estados excitados como resultado de la competición entre el decaimiento radiativo y no radiativo.

Existen diversos factores que favorecen la estabilidad de los estados excitados. Entre los factores más importantes cabe destacar la existencia de grandes gaps de energía entre los estados excitados. Otros factores importantes son la energía máxima de los fonones

del material y el carácter de espín de los estados separados por el gap.^{14,121–124} Esta característica de los Ln²⁺ pesados, junto con el gran interés científico y social puesto en el estudio y desarrollo de emisiones energéticamente eficientes y modulables, hacen de los lantánidos divalentes sistemas muy interesantes para el estudio. Si a esto añadimos la falta de datos teóricos, cristales como el CsCaBr₃ dopado con Yb²⁺ se convierten en objetivos de nuestros cálculos *ab initio*, con el fin de entender los procesos de emisión radiativa y su relación con los procesos de relajación no radiativa por decaimiento multifonónico.^{121–123}

A continuación vamos a discutir los resultados del estudio químico cuántico de la absorción y propiedades luminiscentes del CsCaBr₃:Yb²⁺ para explorar después la posible emisión espontánea múltiple en este material. Este capítulo está organizado del siguiente modo. En la Sección 8.4 describiremos en detalle la estructura electrónica calculada de las configuraciones $4f^{13}5d^1$ y $4f^{13}6s^1$ y el origen de los gaps de energía que se encuentran. Los estados más bajos de energía, que corresponden a la configuración $4f^{13}5d(t_{2g})^1$, han sido analizados en detalle en el Capítulo 7 donde estudiamos el carácter de alto y bajo espín, que nos revelaba la naturaleza de las bandas de absorción más bajas. En esta sección usaremos los resultados anteriores complementados con los correspondientes a las configuraciones $4f^{13}5d(e_g)^1$ y $4f^{13}6s^1$. En la Sección 8.5, presentaremos la estructura completa del espectro de absorción y discutiremos las diferentes agrupaciones de bandas así como su intensidad relativa. Una vez analizados los resultados obtenidos, discutiremos la posibilidad de emisión múltiple en el CsCaBr₃:Yb²⁺ y qué estados serían lo suficientemente estables para ser los emisores potenciales. A continuación, compararemos los resultados teóricos obtenidos con la información experimental disponible. Y por último presentaremos las conclusiones.

8.2. Introduction

Two characteristics of divalent lanthanide ions (Ln²⁺) in crystals can be pointed out as responsible for the growing number of reports on their optical properties in the last few years (see Rubio.²² for a review; for an overview on recent works see Pan.²³). First, their $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ excitations occur at much lower energies than in the isoelectronic trivalent series (Ln³⁺), in the near-IR, visible, and near-UV, which makes these transitions more accessible. Second, and very interesting from practical point of view, the $4f^{N-1}5d^1$ manifolds of the heavy members (N>7) may contain a number of metastable excited states, as deduced from the facts that different works have detected two emission bands^{16,23} and very unusual multiple spontaneous emissions,^{16,19,109}

and upconversion luminescence has been proven and interpreted in terms of energy transfer mechanisms where more than one $4f^{N-1}5d^1$ states are involved.^{17,18} These spectral features highlight the potentiality of divalent lanthanides in the fields of solid state lasers¹²⁰ and solid state lighting, and show them as very promising phosphors for future technology based in their combination with light-emitting diodes as pump sources.¹⁷

The stability of excited states of rare-earth ions in crystals was already investigated in very early spectroscopic works. It was observed that, if two spin-orbit levels were sufficiently close in energy, the upper level would not be sufficiently stable to fluoresce.

This fact is related with the stability of the excited states and the competition, which results from the competition between radiative and non radiative processes.^{121–123}

As a consequence, a number of factors are now recognized to play an important role in favoring the stability of excited states.^{14,121–124} Among them, a key factor is the existence of large energy gaps in the manifold of excited states, but, also important are the value of the maximum phonon energy of the material and the spin character of the excited states separated by the gaps.^{14,121–124}

The progress of solid state quantum chemical methods has made it possible to obtain information about these factors independently from experiments, this being the main characteristic of the so-called *ab initio* methods. The calculation of potential energy surfaces of excited states is a typical target for *ab initio* methods of quantum chemistry based on the explicit use of multiconfigurational wave functions.^{49,50,125} When these methods are combined with embedding techniques^{45,126} and the Hamiltonians used include scalar and spin-dependent relativistic terms,^{45,127} they can be applied to the calculation of local excited states of *f*-elements in the solid state and to their phosphor properties.^{128–130} From the analyses of the potential energy surfaces and the corresponding wave functions, the energy gaps below excited states can be quantified, the energy of the local vibrational frequencies can be calculated, and the contributions of terms of different spin and spatial symmetries can be traced back from the spin-orbit wave functions.

All of these results give the quantum chemical picture of existing empirical data on *f*-element based phosphors or the quantum chemical prediction of their luminescence data not yet available. In any case, the insight gained from the analyses of experiments using semiquantitative models or empirical theories, in these types of materials, is expanded.

In this work we have applied *ab initio* quantum chemical methods to the calculation of the energy gaps in the manifold of excited states of Yb²⁺ doped CsCaBr₃ crystals in order to explore whether multiple spontaneous emissions can be expected in this material. The choice of this particular impurity-host combination also responds to the following reasons: (i) Yb²⁺ is a good candidate among the heavy divalent lanthanides because it has the simplest possible $4f^N$ manifold, formed by its spin-singlet $4f^{14}$ ground state, which focuses the computational effort and analyses on the $4f^{N-1}5d^1$ and $4f^{N-1}6s^1$ excited manifolds, (ii) CsCaBr₃ is a good host because it has been recently shown to favor multiple emissions in heavy Ln²⁺ ions like Tm²⁺,¹⁹ and it is known that divalent lanthanides can be stabilized in this matrix,^{16,18,19} (iii) as far as we know, the only report on the spectral features of CsCaBr₃:Yb²⁺ crystals is that of Wickleder,¹⁶ where the 77 and 300 K emission spectra were presented in the range of 21000 to 25800 cm⁻¹ without any report on emission lifetime values, and, hence, the predictions of the present work should serve to evaluate the interest of and orient future experimental work on this material.

Next we are going to discuss the results of the quantum chemistry study of the absorption spectrum and luminescence properties of the CsCaBr₃:Yb²⁺ in order to explore the possible multiple spontaneous emission in this material. This chapter is organized as follows. In the first section we describe the electronic structure of the $4f^{13}5d^1$ and $4f^{13}6s^1$ manifolds and the origin of the energy gaps, in detail. The energy lowest states those which belong to $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ manifold, were been analyzed in the previous chapter where

we study their high and low-spin character. In this section we use the previous results and we complete them with the corresponding to $4f^{13}5d(e_g)^1$ and $4f^{13}6s^1$ manifolds. In the next section, we present the complete absorption spectrum and we discuss the different groups of bands and their relative intensity. Once the analysis have been done, we discuss the possible multiple spontaneous emission and the stability of the states which can be potentially emitting states. After that, we compare our theoretical results with the experimental data. Finally, we present some conclusions.

8.3. Detalles computacionales

En este capítulo, hemos utilizado la misma metodología que en el Capítulo 7. Hemos usado los *cores* AIMP [Kr] para el Yb y [Ar-3d] para los ligandos Br. Los conjuntos de funciones de base que usamos para la impureza y los ligandos son Yb es $(14s10p10d8f)[6s5p6d4f1g]$ y Br $(9s9p4d)[3s5p2d]$ respectivamente. También hemos incluido base en los segundos vecinos $\text{Ca}^{2+}(10s7p)[1s1p]$ para garantizar la condición de fuerte ortogonalidad.

Todos los cálculos han sido llevados a cabo de modo idéntico al descrito en la Sección 7.3. En un primer paso, realizamos cálculos SA-CASSCF, con un espacio activo de 14 electrones en 13 orbitales (de carácter predominante $4f, 5d, 6s$), para a continuación incluir la correlación dinámica mediante cálculos MS-CASPT2(Br48, Yb32), correlacionando un total de 80 electrones que ocupan los orbitales moleculares de carácter predominante Yb $4d, 5s, 5p, 4f, 5d$ y $6s$ y Br $4s, 4p$. En un segundo paso, incluimos el acoplamiento espín-órbita con cálculos SO-CI a los que hemos transferido la correlación dinámica mediante la técnica de sfss.

El espectro de absorción ha sido calculado usando la aproximación semiclásica de Heller, incluyendo los 21 orígenes electrónicos permitidos por momento dipolar eléctrico. Con la misma aproximación, hemos calculado el espectro de emisión para las bandas más bajas de energía. Dada la proximidad de los estados, hemos asumido que existe un equilibrio térmico entre los estados más bajos y por tanto la contribución a la envolvente para el estado de mayor energía ha sido modificada por un factor 0.45, correspondiente al factor de población de Boltzmann para una temperatura de 77K.

8.4. Origen de los gaps de energía

Los resultados de los cálculos llevados a cabo en el cluster $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ embebido en el cristal CsCaBr₃ usando los métodos descritos en la Sección 7.3, se muestran en las Tablas 8.1 y 8.2 y las Figuras 8.1 y 8.2

Tabla 8.1: Constantes espectrocópicas de $\text{CsCaBr}_3\text{:Yb}^{2+}$. Cálculo sin incluir el acoplamiento espín-órbita. Distancias de equilibrio (R_e) en Å, frecuencias vibracionales totalmente simétricas ($\bar{\nu}_{a_{1g}}$) y transiciones mínimo a mínimo (T_e), relativas al estado fundamental $4f^{14} - 1^1A_{1g}$, en cm^{-1} . El promedio de los estados y la desviación cuadrática media de cada valor individual con respecto al promedio está indicado como $\langle 4f^{13}5d(t_{2g})^1 \rangle^a$

Estado	CASSCF($4f,5d,6s$)			MS-CASPT2(Br48,Yb32)		
	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e
1^1A_{1g}	2.820	192	0	2.732	184	0
$\langle 4f^{13}5d(t_{2g})^1 \rangle$	2.796 ± 0.001	192 ± 1		2.703 ± 0.002	187 ± 1	
1^3T_{1u}	2.799	193	2302	2.708	185	28406
2^3T_{1u}	2.797	192	5637	2.705	188	31098
2^1T_{2u}	2.795	192	9910	2.703	187	34901
$\langle 4f^{13}5d(e_g)^1 \rangle$	2.840 ± 0.002	192 ± 1		2.743 ± 0.007	173 ± 4	
4^3T_{1u}	2.841	194	19854	2.750	176	48013
3^3T_{2u}	2.842	193	22448	2.748	176	49962
3^1T_{2u}	2.841	193	23831	2.745	174	50962
5^3T_{1u}	2.840	193	24078	2.747	175	51278
4^1T_{1u}	2.839	191	26486	2.724	176	51567
4^3T_{2u}	2.840	191	26369	2.738	162	52914
5^1T_{1u}	2.834	191	30225	2.743	172	53010
3^1E_u	2.840	192	24809	2.749	176	53071
3^3E_u	2.840	192	24358	2.749	176	53163
4^1T_{2u}	2.839	191	27023	2.741	170	53509
$\langle 4f^{13}6s^1 \rangle$	2.907 ± 0.001	192 ± 1		2.818 ± 0.001	175 ± 1	
6^3T_{1u}	2.907	203	34817	2.818	175	61100
5^3T_{2u}	2.907	203	35124	2.819	176	61308
2^3A_{2u}	2.907	204	35200	2.820	177	61485
6^1T_{1u}	2.906	204	35583	2.816	173	61983
2^1A_{2u}	2.907	203	35965	2.819	175	62138
5^1T_{2u}	2.906	203	35869	2.818	174	62195

Analizando los resultados CASSCF($4f,5d,6s$) vemos que, las interacciones están parcialmente descritas, debido a la falta de correlación dinámica. Sin embargo, los efectos de los ligandos y del cristal, descrito con AIMP de *embedding*, son visibles. Además, estos efectos son los responsables del primer gap de energía que observamos, aquel que divide las configuraciones $4f^{13}5d^1$ en dos subconfiguraciones $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ y $4f^{13}5d(e_g)^1$, formados cada uno por un número de curvas paralelas que comparten distancias de enlace y frecuencias de vibración a_{1g} . Los estados de la configuración, $4f^{13}5d(t_{2g})^1$, han sido estudiados en detalle en el Capítulo 7, donde analizábamos tanto la estructura como la naturaleza de los estados que lo integran. Por esta razón, solamente incluiremos en las Tablas 8.1 y 8.2 los estados y datos necesarios de esta subcapa para la interpretación de los resultados.

^aSe dan únicamente los datos de los estados de mayor y menor energía de la configuración $4f^{13}5d(t_{2g})^1$. Los datos de los restantes estados se encuentran en la Tabla 7.1.

Observamos que las distancias de enlace de la subcapa $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ son menores que la del estado fundamental $4f^{14}$, que a su vez es menor que la correspondiente a la subcapa $4f^{13}5d(e_g)^1$. Esta diferencia de distancias de enlace ya ha sido observada en elementos f dopados en sólidos y fue analizada en detalle en trabajos anteriores.^{131,132} Si llevamos a cabo una análisis químico cuántico de las interacciones, podemos interpretar este desplazamiento de las distancias de enlace como consecuencia de dos efectos:

- la capa abierta $4f^N$, que es la más interna, está apantallada por la capa cerrada $5p^6$ más externa cuya interacción con los ligandos determina la distancia de enlace en la configuración $4f^N$. Además, las excitaciones $4f \rightarrow 5d$ exponen al electrón $5d$ a las interacciones covalentes y dejan un hueco $4f$ interno. Ambos efectos hacen que la distancia de enlace se acorte después de una excitación.
- el campo efectivo generado por los ligandos es muy grande y aumentado por la covalencia, estabiliza los orbitales moleculares $5d(t_{2g})$ y desestabiliza los $5d(e_g)$, acortando la longitud de enlace en las excitaciones $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ y alargándola en las $4f \rightarrow 5d(e_g)$.

Todo esto muestra que la capa $5d$ se ve afectada en mayor medida que la $4f$ por las interacciones de enlace y las del entorno cristalino. La energía de la frecuencia de vibración totalmente simétrica $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ es, básicamente, la misma para todos los estados.

Tan pronto como incluimos la correlación dinámica de todos los electrones de valencia, a través de los cálculos MS-CASPT2(Br48,Yb32), la cuasidegeneración existente entre las capas $4f^{14}$ y $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ desaparece y surge un gap de energía grande que separa el estado fundamental del primer estado excitado.

Encontramos que la correlación dinámica incrementa las diferencias de energía de las transiciones $4f^{14}$ - $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ y $4f^{14}$ - $4f^{13}5d(e_g)^1$ en aproximadamente 25000 y 27000 cm⁻¹ respectivamente (Tabla 8.1). Estas correcciones tan grandes a la energía de transición pueden ser asociadas (como vimos en el Capítulo 7) al hecho de que la correlación electrónica es mucho mayor para los pares electrónicos $4f$ - $4f$ que para los $4f$ - $5d$. Y este efecto es máximo cuando el número de electrones es 14, como en el caso del Yb²⁺. También vemos que la correlación electrónica reduce significativamente las distancias de enlace en 0.09-0.10 Å. Esta reducción es bastante uniforme para todas las configuraciones. Los valores de las frecuencias de vibración también se reducen ligeramente, en 10-20 cm⁻¹. Una vez incluidos los efectos relativistas escalares y la correlación dinámica a nivel MS-CASPT2, tenemos en cuenta los efectos de acoplamiento espín-órbita a través de los cálculos SO-CI usando un hamiltoniano Wood-Boring sfss (ver Capítulo 4). Los efectos del acoplamiento espín-órbita pueden ser vistos al comparar las curvas de energía potencial de las configuraciones $4f^{13}5d(t_{2g})^1$, $4f^{13}5d(e_g)^1$ y $4f^{13}6s^1$ en la Figura 8.2. Aparecen nuevos gaps de energía que dividen cada conjunto configuracional anterior en dos, las cuales, usando nomenclatura correspondiente al ion libre, corresponden al acoplamiento de las componentes de la subcapa $4f^{13}[J = 7/2]$ y $4f^{13}[J = 5/2]$ con los electrones $5d^1$ y $6s^1$ respectivamente.

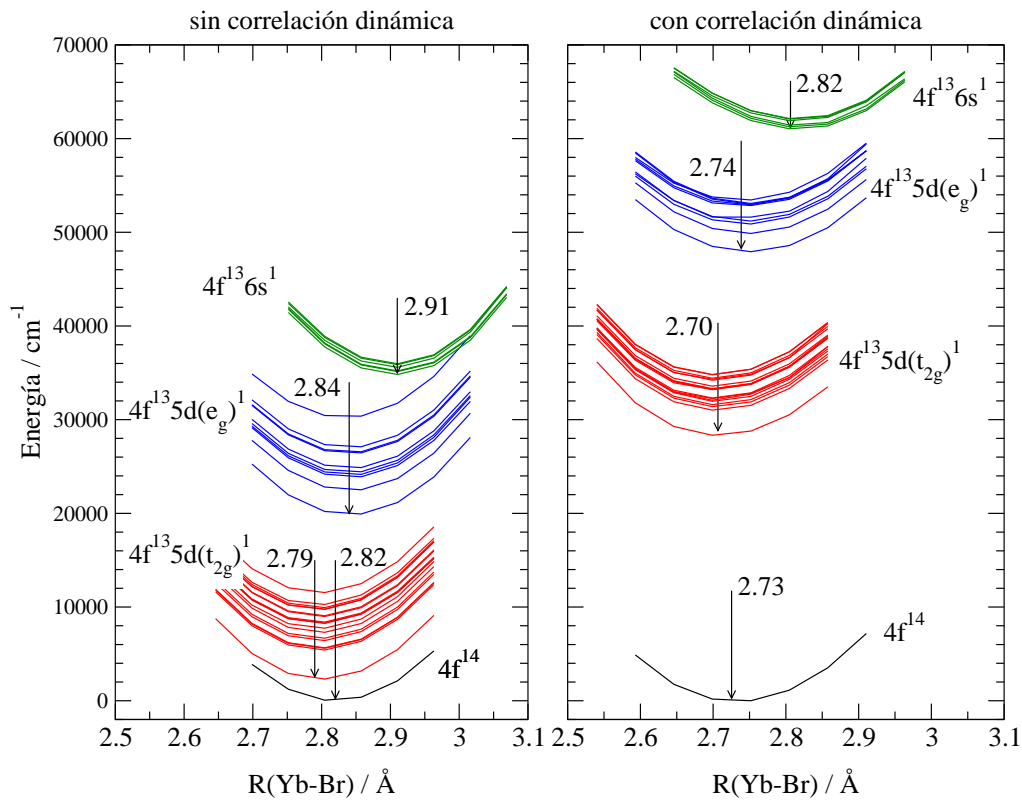


Figura 8.1: Curvas de energía potencial para el modo de vibración totalmente simétrico del grupo YbBr_61 del $\text{CsCaBr}_3:\text{Yb}^{2+}$. Todos los resultados incluyen efectos de *embedding* y escalares relativistas. Izquierda: Cálculos sin espín-órbita SA-CASSCF ($4f, 5d, 6s$). Derecha: Cálculos MS-CASPT2(Br48, Yb32), correlacionando 80 electrones de valencia. Las distancias de equilibrio se dan en Å.

Tabla 8.2: Resultados de los cálculos de (YbBr₆)⁴⁻ que incluyen efectos de *embedding*, correlación de 80 electrones de valencia, efectos relativistas y acoplamiento SO. Se dan las distancias de enlace (R_e) en Å, las frecuencias vibracionales totalmente simétricas ($\bar{\nu}_{a_{1g}}$) y transiciones mínimo a mínimo (T_e) relativas al estado fundamental $4f^{14} - 1^1A_{1g}$ en cm⁻¹, las fuerzas de oscilador f y el análisis de las funciones de onda espín-órbita. El promedio de los estados y la desviación cuadrática media de cada valor individual con respecto al promedio está indicado como $\langle 4f^{13}5d(t_{2g})^1 \rangle$

Estado ^a	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e	$f \times 10^2$ ^b	Porcentaje de las funciones sin espín-órbita ^c					
1 A_{1g}	2.732	185	0 99.96	1 $^1A_{1g}$						
Estados de mayor, menor energía y T_{1u} de la configuración $4f^{13}[7/2(^2F)] \times 5d(t_{2g})^1$ ^a										
$\langle R_e \rangle = 2.704 \pm 0.001$; $\langle \bar{\nu}_{a_{1g}} \rangle = 186 \pm 2$										
1 T_{2u}	2.708	186	23890		89.98	1 $^3T_{1u}$				
1 T_{1u}	2.705	184	26555	0.273	37.59	2 $^3T_{1u}$	33.99	1 $^1T_{1u}$	11.74	1 3E_u
					9.49	1 $^3T_{1u}$				
2 T_{1u}	2.705	184	26598	1.260	32.20	1 $^3T_{1u}$	15.20	2 $^1T_{1u}$	13.59	1 $^3T_{2u}$
					11.76	2 $^3T_{1u}$	10.49	3 $^1T_{1u}$	6.57	1 $^1T_{1u}$
					5.66	3 $^3T_{1u}$				
3 T_{1u}	2.705	187	27200	0.030	45.13	1 3E_u	24.15	2 $^3T_{1u}$	11.99	1 $^3T_{2u}$
					9.17	2 $^3T_{2u}$				
4 T_{1u}	2.704	186	28355	0.000	47.20	2 3E_u	31.81	2 $^3T_{2u}$	9.42	1 $^1T_{1u}$
5 T_{1u}	2.703	183	29072	0.084	28.23	2 $^1T_{1u}$	21.17	2 $^3T_{2u}$	15.98	3 $^1T_{1u}$
					12.30	1 $^3T_{2u}$	8.18	1 $^3A_{1u}$	5.66	1 $^3T_{1u}$
6 T_{1u}	2.703	186	29884	0.489	43.21	3 $^3T_{1u}$	38.70	1 $^3A_{1u}$		
2 A_{2u}	2.703	187	29992		47.59	2 $^3T_{2u}$	45.80	1 $^1A_{2u}$	6.46	1 $^3T_{2u}$
Estados de mayor, menor energía y T_{1u} de la configuración $4f^{13}[5/2(^2F)] \times 5d(t_{2g})^1$ ^a										
3 A_{1u}	2.707	186	34560		93.95	1 $^3T_{1u}$				
7 T_{1u}	2.707	182	35916	1.524	40.38	1 $^3T_{1u}$	29.72	3 $^1T_{1u}$	15.27	1 $^3T_{2u}$
					8.84	1 3E_u				
8 T_{1u}	2.706	182	37503	2.304	32.16	1 $^3T_{2u}$	21.80	2 $^1T_{1u}$	19.72	3 $^1T_{1u}$
					15.48	1 3E_u				
9 T_{1u}	2.703	184	38301	0.033	37.78	1 $^1T_{1u}$	15.61	2 $^3T_{1u}$	12.29	1 $^3T_{2u}$
					11.15	1 3E_u	10.78	2 3E_u		
10 T_{1u}	2.703	186	39518	0.165	32.78	3 $^3T_{1u}$	22.81	2 $^3T_{2u}$	17.46	2 3E_u
					14.99	1 $^3A_{1u}$				
11 T_{1u}	2.703	184	39830	0.021	28.49	1 $^3A_{1u}$	20.20	2 $^1T_{1u}$	18.06	2 3E_u
					10.38	2 $^3T_{2u}$	9.25	3 $^1T_{1u}$	8.10	3 $^3T_{1u}$
Configuración $4f^{13}[7/2(^2F)] \times 5d(e_g)^1$										
$\langle R_e \rangle$ ^d = 2.745±0.003 i; $\langle \bar{\nu}_{a_{1g}} \rangle$ ^d = 175±4										
8 E_u	2.748	177	43872		88.13	4 $^3T_{1u}$	9.72	3 $^3T_{2u}$		
11 T_{2u}	2.748	177	43912		88.30	4 $^3T_{1u}$	5.15	3 $^3T_{2u}$		
4 A_{2u}	2.749	176	45397		99.25	3 $^3T_{2u}$				
12 T_{2u}	2.747	175	45774		73.74	3 $^3T_{2u}$	22.78	3 $^1T_{2u}$		
12 T_{1u}	2.745	175	46445	4.227	29.60	5 $^3T_{1u}$	26.37	3 $^3T_{2u}$	24.62	4 $^3T_{1u}$
					12.95	5 $^1T_{1u}$				
5 A_{1u}	2.747	175	46664		96.60	5 $^3T_{1u}$				
13 T_{1u}	2.743	181	46937	2.400	41.98	5 $^3T_{1u}$	40.77	4 $^1T_{1u}$	9.07	3 $^3T_{2u}$
9 E_u	2.747	175	47152		36.56	5 $^3T_{1u}$	28.58	3 $^3T_{2u}$	27.21	3 1E_u
13 T_{2u}	2.747	175	47460		35.18	5 $^3T_{1u}$	31.97	3 3E_u	25.98	3 $^1T_{2u}$
14 T_{1u}	2.744	178	47641	2.679	21.57	4 $^3T_{1u}$	20.81	3 3E_u	20.22	5 $^1T_{1u}$

					12.39	$4\ ^1T_{1u}$	9.15	$4\ ^3T_{2u}$	8.06	$5\ ^3T_{1u}$
					6.00	$3\ ^3T_{2u}$				
10 E_u	2.740	164	48383		77.54	$4\ ^3T_{2u}$	17.72	$3\ ^1E_u$		
15 T_{1u}	2.744	173	48424	0.285	74.07	$4\ ^3T_{2u}$	20.69	$3\ ^3E_u$		
14 T_{2u}	2.743	172	48619		49.26	$4\ ^1T_{2u}$	28.75	$4\ ^3T_{2u}$	12.70	$3\ ^3E_u$
					5.22	$5\ ^3T_{1u}$				
Interacción de configuraciones $4f^{13}[5/2(^2F)] \times 5d(e_g)^1$ y $4f^{13}[7/2(^2F)] \times 6s^1$										
6 A_{1u}	2.749	176	53859		96.53	$4\ ^3T_{1u}$				
16 T_{1u}	2.743	161	55345	4.950	45.77	$4\ ^3T_{1u}$	28.28	$5\ ^1T_{1u}$	16.37	$3\ ^3T_{2u}$
					6.92	$3\ ^3E_u$				
11 E_u	2.739	195	56062		57.43	$3\ ^3T_{2u}$	24.07	$5\ ^3T_{1u}$	9.40	$3\ ^1E_u$
					8.14	$4\ ^3T_{1u}$				
7 A_{1u}	2.818	205	56468		99.94	$6\ ^3T_{1u}$				
15 T_{2u}	2.746	157	56481		41.23	$3\ ^1T_{2u}$	20.79	$5\ ^3T_{1u}$	17.41	$3\ ^3T_{2u}$
					9.33	$3\ ^3E_u$	7.73	$4\ ^3T_{1u}$		
17 T_{1u}	2.783	125	56620	6.177	35.49	$3\ ^3T_{2u}$	24.69	$4\ ^1T_{1u}$	22.17	$5\ ^1T_{1u}$
					10.81	$5\ ^3T_{1u}$				
12 E_u	2.803	260	56801		44.13	$3\ ^1E_u$	36.67	$5\ ^3T_{1u}$	15.67	$4\ ^3T_{2u}$
18 T_{1u}	2.804	190	57024	1.230	66.58	$6\ ^3T_{1u}$	18.46	$5\ ^3T_{2u}$	5.68	$3\ ^3E_u$
16 T_{2u}	2.816	162	57159		42.74	$3\ ^3E_u$	34.93	$5\ ^3T_{1u}$	14.43	$4\ ^3T_{2u}$
5 A_{2u}	2.827	170	57293		96.16	$4\ ^3T_{2u}$				
17 T_{2u}	2.799	239	57355		48.41	$5\ ^3T_{2u}$	25.12	$2\ ^3A_{2u}$	19.59	$6\ ^3T_{1u}$
19 T_{1u}	2.792	233	57493	0.000	36.84	$3\ ^3E_u$	14.40	$4\ ^1T_{1u}$	11.27	$4\ ^3T_{2u}$
					9.92	$5\ ^1T_{1u}$	9.84	$5\ ^3T_{2u}$	7.11	$5\ ^3T_{1u}$
					6.05	$6\ ^3T_{1u}$				
13 E_u	2.766	205	58110		62.80	$5\ ^3T_{2u}$	36.62	$6\ ^3T_{1u}$		
18 T_{2u}	2.761	223	58154		29.27	$5\ ^1T_{2u}$	25.04	$2\ ^3A_{2u}$	20.16	$4\ ^3T_{2u}$
					13.59	$4\ ^1T_{2u}$	9.60	$6\ ^3T_{1u}$		
20 T_{1u}	2.761	233	58211	0.009	49.65	$6\ ^1T_{1u}$	36.97	$5\ ^3T_{2u}$	7.36	$6\ ^3T_{1u}$
6 A_{2u}	2.764	203	58764		51.54	$2\ ^1A_{2u}$	45.05	$5\ ^3T_{2u}$		
19 T_{2u}	2.755	214	58932		32.22	$4\ ^3T_{2u}$	28.00	$4\ ^1T_{2u}$	19.08	$5\ ^1T_{2u}$
					9.72	$6\ ^3T_{1u}$	7.29	$2\ ^3A_{2u}$		
Configuración $4f^{13}[5/2(^2F)] \times 6s^1$										
$\langle R_e \rangle^e = 2.819 \pm 0.001$; $\langle \bar{\nu}_{a_{1g}} \rangle^e = 177 \pm 3$										
14 E_u	2.819	175	66964		63.11	$6\ ^3T_{1u}$	36.84	$5\ ^3T_{2u}$		
20 T_{2u}	2.819	177	67051		46.52	$6\ ^3T_{1u}$	37.22	$5\ ^3T_{2u}$	11.18	$2\ ^3A_{2u}$
					5.02	$5\ ^1T_{2u}$				
21 T_{1u}	2.818	174	67353	0.027	45.86	$6\ ^1T_{1u}$	34.41	$5\ ^3T_{2u}$	19.68	$6\ ^3T_{1u}$
21 T_{2u}	2.818	182	67466		42.11	$5\ ^1T_{2u}$	31.30	$2\ ^3A_{2u}$	14.14	$6\ ^3T_{1u}$
					12.40	$5\ ^3T_{2u}$				
7 A_{2u}	2.819	175	67473		53.40	$5\ ^3T_{2u}$	46.55	$2\ ^1A_{2u}$		

Debido a la proximidad en energía de las configuraciones $4f^{13}5d(e_g)^1$ y $4f^{13}6s^1$ a nivel de cálculo sin espín-órbita y a la magnitud del desdoblamiento $4f^{13}[J = 7/2]$ y $4f^{13}[J = 5/2]$, las curvas de energía de las subcapas $4f^{13}[5/2]5d(e_g)^1$ y $4f^{13}[7/2]6s^1$ se solapan dando lugar a una interacción de configuraciones entre ellas. Dado que el promedio de las distancias de enlace en ambas configuraciones es muy diferente ($\langle R_e[4f^{13}5d(e_g)^1] \rangle = 2.74$

^aLos datos de los restantes estados de ambas configuraciones se encuentran en la Tabla 7.1

^bLas fuerzas de oscilador para las absorciones $1A_{1g} \rightarrow iT_{1u}$ han sido calculadas a la distancia de equilibrio del estado fundamental: 2.732 Å.

^cSe dan los estados (en %) cuyo peso es mayor del 5%. Han sido obtenidos a la distancia $R(\text{Yb-Br}) = 2.705$ Å.

^dSólo los estados de la configuración $4f^{13}[7/2(^2F)] \times 5d(e_g)^1$ han sido incluidos en el promedio

^eSólo los estados de la configuración $4f^{13}[5/2(^2F)] \times 6s^1$ han sido incluidos en el promedio

\AA , $\langle R_e[4f^{13}6s^1] \rangle = 2.82 \text{ \AA}$), el resultado del solapamiento es una mezcla de configuraciones con unas superficies de energía potencial muy distorsionadas, con valores intermedios de las distancias de enlace, comprendidos entre 2.74 - 2.82 \AA (ver Tabla 8.2).

El desdoblamiento espín-órbita de la subcapa $4f^{13}$ puede ser estimado a partir de las diferencias de las energías promedio de las configuraciones $4f^{13}[5/2]5d(t_{2g})^1$ (38100 cm^{-1}) y $4f^{13}[7/2]5d(t_{2g})^1$ (27600 cm^{-1}), aproximadamente 10500 cm^{-1} (ver Figura 8.2, derecha). También puede estimarse a partir de las diferencias de energía entre los estados más bajos que mantengan el carácter $4f^{13}[5/2]5d(e_g)^1$ y los estados más bajos de la configuración $4f^{13}[7/2]5d(e_g)^1$, por ejemplo: $T_e(6A_{1u}) - T_e(8E_u) = 10000 \text{ cm}^{-1}$ (ver Tabla 8.2). Estas diferencias de energía están muy cercanas al valor correspondiente en el ion libre: 10800 cm^{-1} .¹³³

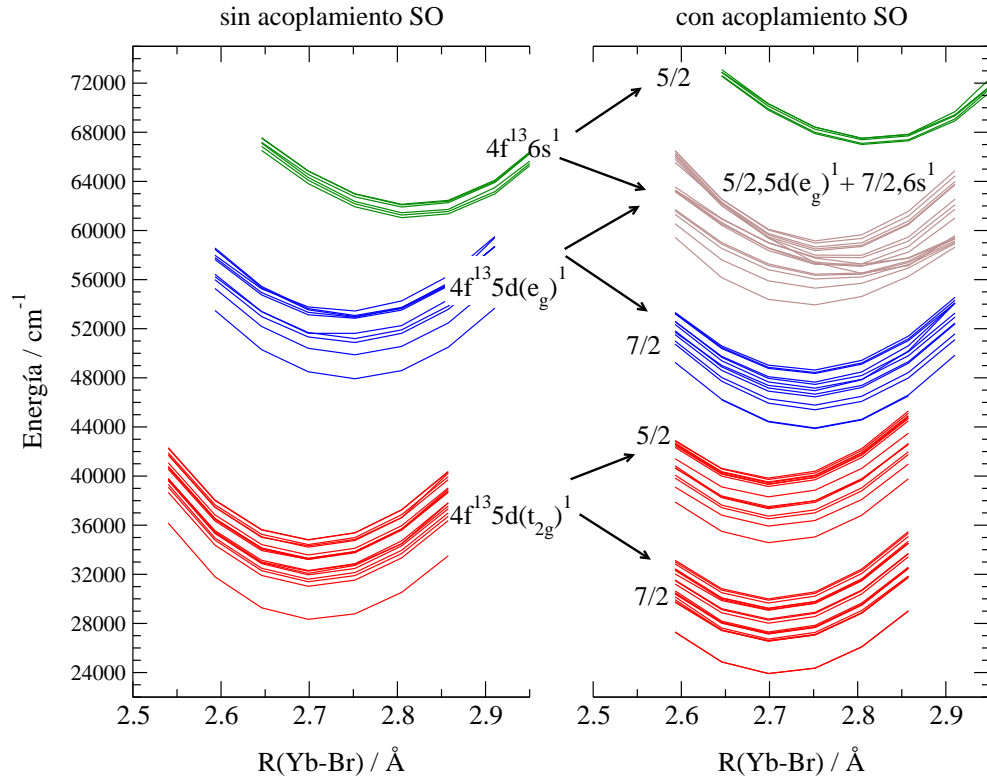


Figura 8.2: Superficies de energía potencial del Yb²⁺ dopado en CsCaBr₃. Se incluyen efectos de *embedding* y la correlación dinámica en ambas gráficas. Izquierda: Cálculos sin espín-órbita MS-CASPT2(Br48,Yb32). Derecha: Cálculos SO-CI con acoplamiento espín-órbita. El desdoblamiento espín-órbita de las configuraciones de la izquierda, que llevan a las configuraciones de la derecha, están indicados con flechas. Éstas últimas están etiquetados según el valor de J de la subcapa $4f^{13}$.

En la zona de menor energía de la configuración $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})^1$ se encuentra un gap de energía más pequeño entre los estados $1 T_{2u}$ y $1 T_{1u}$. Este gap fue discutido anteriormente en el Capítulo 7, donde concluíamos que era consecuencia de la separación entre el estado más bajo de energía $1 T_{1u}$ y el siguiente estado de menor energía perteneciente a la configuración $4f^{13}5d(t_{2g})^1$, calculados sin acoplamiento espín-órbita a nivel MS-CASPT2 (Figura 8.2, izquierda).

8.5. Espectro de absorción

Hemos calculado el espectro teórico de absorción del Yb^{2+} dopado en CsCaBr_3 (Figura 8.3). La envolvente del espectro ha sido construida como una superposición de las progresiones vibracionales a_{1g} de cada transición individual permitida por momento dipolar eléctrico $4f^{14-1} A_{1g} \rightarrow i T_{1u} (i=1,21)$. Cada progresión ha sido calculada usando la aproximación semiclásica dependiente del tiempo de Heller (ver Apéndice B) con diferentes parámetros de ensanchamiento (40 cm^{-1} para el espectro de baja resolución y 5 cm^{-1} para el de alta resolución). Para ello hemos utilizado las distancias de equilibrio, las frecuencias de vibración a_{1g} del estado fundamental y los estados excitados junto con las correspondientes diferencias mínimo a mínimo y las fuerzas de oscilador de absorción. Algunas transiciones prohibidas por momento dipolar eléctrico deberían ser experimentalmente observables como transiciones vibrónicas de baja intensidad que preceden a bandas más intensas permitidas. Estas bandas prohibidas se indican en el espectro mediante barras verticales.

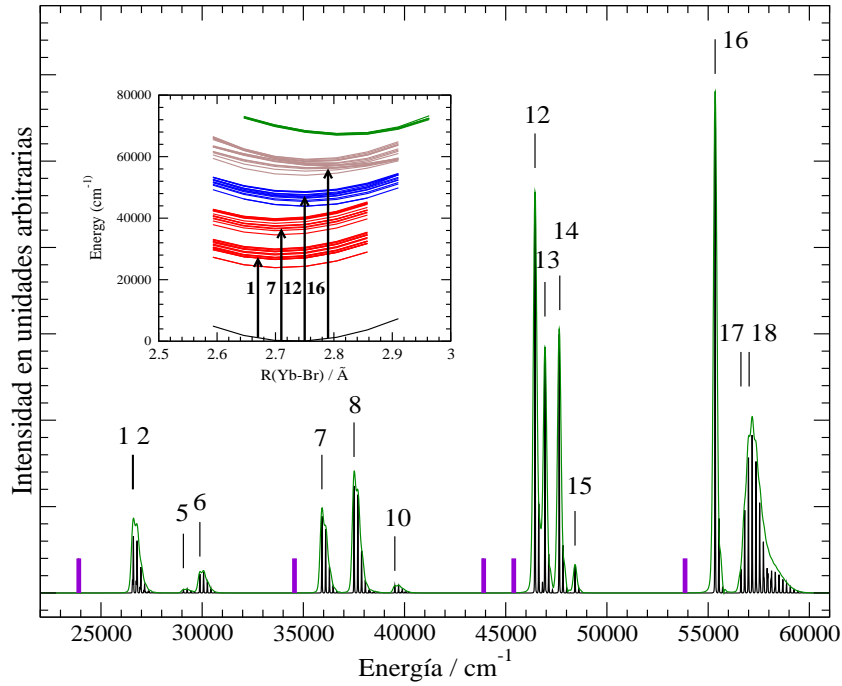


Figura 8.3: Espectro de absorción teórico del $\text{CsCaBr}_3:(\text{YbBr}_6)^{4-}$ calculado a partir de los datos SO-CI de la Tabla 8.2 y usando diferentes parámetros de ensanchamiento (40 y 5 cm^{-1} para el espectro de baja y alta resolución respectivamente). Se indican los 14 orígenes electrónicos más intensos T_{1u} . Las transiciones prohibidas por momento dipolar eléctrico se representan con barras verticales.

El espectro calculado consiste en cuatro grupos de bandas separados (Figura 8.3), lo cual es consistente con la existencia de conjuntos configuracionales separados por gaps de energía como explicamos en la sección anterior. Los orígenes electrónicos con valores no despreciables de la fuerza de oscilador de absorción que contribuyen a cada grupo y su asignación a la correspondiente configuración con un carácter predominante son los siguientes:

- Grupo 1: está formado por los orígenes 1, 2, 5 y 6 pertenecientes a la configuración $4f^{13}[7/2]5d(t_{2g})^1$
- Grupo 2: compuesto por los orígenes 7, 8 y 10 de la configuración $4f^{13}[5/2]5d(t_{2g})^1$
- Grupo 3: orígenes 12, 13, 14 y 15 pertenecientes a la configuración $4f^{13}[7/2]5d(e_g)^1$
- Grupo 4: corresponde a los orígenes 16, 17 y 18 de los cuales el origen 16 T_{1u} tiene carácter dominante de $4f^{13}[7/2]5d(e_g)^1$, mientras que los orígenes 17 T_{1u} y 18 T_{1u} tienen además una gran contribución de $4f^{13}6s^1$.

Así, mientras que los efectos del campo cristalino sobre los electrones $5d$ son los responsables de la diferencia de energía entre los grupos 1 - 3 ó 2 - 4, el desdoblamiento espín-órbita de la subcapa $4f^{13}$ es el responsable de la diferencia de energías entre los grupos 1 - 2 y 3 - 4.

La intensidad de las excitaciones de los estados $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ (grupos 1 y 2) son más pequeñas que las correspondientes a las excitaciones de los estados $4f^{13}5d(e_g)^1$ (grupos 3 y 4) en un factor de 3-4. Este hecho está relacionado con las reglas de selección atómicas. Por un lado, los resultados presentados en la sección anterior (Figura 8.2, Tabla 8.2) indican que los términos 1, 2, 3 $^1T_{1u}$ del cálculo sin acoplamiento espín-órbita, que posibilitan las transiciones por momento dipolar eléctrico, contribuyen a los estados T_{1u} de carácter $4f^{13}5d(t_{2g})^1$, mientras que los términos 4 y 5 $^1T_{1u}$ lo hacen a aquellos T_{1u} con carácter $4f^{13}5d(e_g)^1$ predominante. Los valores calculados del momento de transición dipolar al cuadrado, μ^2 , para las transiciones independientes del espín, $1\ ^1A_{1g} \rightarrow i\ ^1T_{1u}$ son 0.010, 0.186, 0.510 para los orígenes $i=1, 2, 3$ y 0.007 y 1.281 para $i=4, 5$, lo que es consistente con la Figura 8.3. También hemos llevado a cabo cálculos en el ion libre Yb²⁺ usando el mismo nivel metodológico que para el cluster embebido. Estos cálculos revelan que el orden de energía de los términos atómicos $4f^{13}5d^1$ con $2S+1=1$, que corresponden a los términos en el cristal de 1 a 5 $^1T_{1u}$, es el siguiente: $^1H < ^1G < ^1F < ^1P$. Es razonable esperar que el carácter de 1P sea máximo para el término cristalino de la configuración $4f^{13}5d^1$ de mayor energía, el 5 $^1T_{1u}$. De ahí que el valor tan grande de μ^2 ($1\ ^1A_{1g} \rightarrow 5\ ^1T_{1u}$) y las altas intensidades observadas en las excitaciones a los estados $4f^{13}5d(e_g)^1$ se pueda relacionar con las reglas de selección atómicas ($\Delta L \pm 1, \Delta S = 0$), dado que el único término atómico con momento de transición dipolar eléctrico permitido, en la configuración $4f^{13}5d^1$, es el 1P .

La progresión vibracional de los orígenes asociados con las configuraciones $4f^{13}5d(t_{2g})^1$, $4f^{13}5d(e_g)^1$ y $4f^{13}6s^1$ son también diferentes y consistentes con el valor absoluto del desplazamiento de su distancia de enlace característica respecto a la del estado fundamental. Las diferencias de distancias de enlace con respecto al estado fundamental son: $\Delta R_e[4f^{13}5d(t_{2g})^1] = -0.029\ \text{\AA}$, $\Delta R_e[4f^{13}5d(e_g)^1] = 0.011\ \text{\AA}$ y $\Delta R_e[4f^{13}6s^1] = 0.086\ \text{\AA}$, a nivel MS-CASPT2 (Tabla 8.1). Los efectos del acoplamiento espín-órbita cambian estas distancias solamente para aquellas configuraciones de más alta energía, donde hay una interacción entre los estados pertenecientes a $4f^{13}5d(e_g)^1$ y $4f^{13}6s^1$ y lo cual nos lleva a valores de las distancias de equilibrio intermedios y desplazamientos con respecto al estado fundamental que varían entre $+0.011$ y $+0.086\ \text{\AA}$. Las intensidades de la progresión vibracional varían de la siguiente manera:

- Para los orígenes 1-10, de carácter $4f^{13}5d(t_{2g})^1$, las líneas 0-0 y 0-1 tienen una intensidad similar, siendo la máxima de la progresión. Se puede observar que ésta llega hasta la línea 0-3.
- Para los orígenes 12-15, de carácter $4f^{13}5d(e_g)^1$, la línea 0-0 domina la progresión, incluyendo otra línea de mucha menor intensidad, la 0-1.
- Finalmente, la progresión de los orígenes 16-18 muestra los efectos de la creciente mezcla de las configuraciones $4f^{13}5d(e_g)^1$ con las $4f^{13}6s^1$. Así pues, la línea de máxima intensidad se desplaza desde el 0-0 (para el origen 16), al 0-3 (en el origen 17), hasta llegar al 0-6 (para el origen 18). Además, como el carácter de $4f^{13}6s^1$ comienza a ser importante (origen 18), las reglas de selección atómicas que prohíben las transiciones $f \rightarrow s$ se hacen visibles a través de la disminución del valor de la fuerza de oscilador de absorción.

Es interesante observar que los estados $4f^{13}6s^1$ son los estados excitado de más alta de energía en el cristal. En el ion libre, ocurre justo lo contrario, se encuentran entre los estados más bajos en energía. La desestabilización de los estados $4f^{13}6s^1$ cuando el Yb^{2+} se dopa en el sólido será analizada en profundidad en el Capítulo 9.

8.6. Espectro de emisión espontánea

En la Tabla 8.3 se recoge toda la información correspondiente a aquellos niveles que son potencialmente emisores según nuestros cálculos. Estos están situados por encima de cada uno de los cinco gaps de energía que discutimos en la sección anterior. Todos ellos deberían ser suficientemente estables como para producir luminiscencia, exceptuando el de mayor energía, $6 A_{1u}$, el cual, probablemente resida en la banda de conducción, BC. Para apoyar esta idea, hemos estimado de forma aproximada el orden, p , de los procesos de relajación por multifonón que pueden competir con la emisión desde cada nivel $i \Gamma$:¹²¹ $p = E_{\text{gap}}(i \Gamma) / \hbar \nu_{\text{max}}$. Para los valores de $E_{\text{gap}}(i \Gamma)$ hemos usado el gap de energía que se encuentra por debajo del estado $i \Gamma$ y el valor de $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ del nivel que está por debajo del gap como frecuencia máxima de fonón, ν_{max} . Si observamos los valores de p parece razonable pensar que los procesos de relajación multifonón pueden ser competitivos con la emisión radiativa en el caso del estado $1 T_{1u}$ y despreciables en el resto de los estados.

Otro factor que favorece la estabilidad es que el carácter de espín de los estados situados por encima y por debajo de los gaps de energía sea diferente. Esto lo podemos observar en el análisis de la función de onda espín-órbita. Mientras que los estados que están por encima de los gaps de energía grandes, $1 T_{2u}$ (90 % $1^3 T_{1u}$) y $1 E_u$ (90 % $1^3 T_{1u}$), $3 A_{1u}$ (94 % $1^3 T_{1u}$), $8 E_u$ (88 % $4^3 T_{1u}$) y $6 A_{1u}$ (97 % $4^3 T_{1u}$), pueden ser clasificados como estados de alto espín, dado que en sus funciones de onda espín-órbita el carácter dominante es el de un término con alto espín y simetría espacial T_{1u} (cuya contribución a estas funciones de onda es mayor al 85 %), en los estados situados por debajo de los gaps de energía grandes aparece una fuerte mezcla espín-órbita que impide clasificar dichos estados como estados de alto o bajo espín. Como se vio en el Capítulo 7, estos estados eran denominados estados

con mezcla de espín. Para los estados situados por encima y por debajo del gap de energía la situación es la contraria. Aquellos que se encuentran por encima del gap, $1 T_{1u}$ y $2 T_{1u}$, presentan mezcla de espín, mientras que los estados que están por debajo, $1 T_{2u}$ y $1 E_u$ son estados puramente de alto espín (90 % $1 T_{1u}$).

Tabla 8.3: Datos de los niveles potencialmente emisores y características de las bandas de emisión correspondientes. Las energías se dan en cm^{-1} , el orden de multifonón, $p = E_{\text{gap}}(i\Gamma)/\hbar\nu_{\text{max}}$.

	nivel	carácter de espín	gap de energía	p	emisión	
					calculada	observada ^a
$4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})^1$	$1T_{2u}, 1E_u$	alto ^b	23900	128	23900	23000
	$1T_{1u}, 2T_{1u}$	mezcla ^c	2600	13	26600	24500
$4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})^1$	$3A_{1u}$	alto ^b	4600	24	34600	
$4f^{13}(7/2)5d(e_g)^1$	$8E_u$	alto ^b	4000	22	43900	
$4f^{13}(5/2)5d(e_g)^1$	$6A_{1u}$	alto ^b	5200	30	53900	

Las características de las emisiones espontáneas se presentan en la Tabla 8.3 y la Figura 8.4 donde mostramos las dos bandas de emisión más bajas. La primera de las bandas es una emisión doble que corresponde a las transición prohibida por dipolo eléctrico $1 T_{2u}, 1 E_u \rightarrow 1 A_{1g}$ y la indicamos en la Figura 8.4 mediante una barra vertical. Como ya mencionamos, podemos denominar a esta banda como prohibida por el espín y debería dar una emisión vibrónica lenta. La segunda banda es una emisión doble permitida por dipolo eléctrico. La envolvente de esta banda ha sido calculada como superposición de la progresión vibracional a_{1g} de las dos transiciones permitidas por dipolo eléctrico $1 T_{1u}, 2 T_{1u} \rightarrow 1 A_{1g}$ usando la aproximación semiclásica dependiente del tiempo de Heller (ver Apéndice B). Para el cálculo de esta envolvente hemos usado los valores de las fuerzas de oscilador de emisión [$f(1T_{1u}) = -0.273 \times 10^{-2}$, $f(2T_{1u}) = -1.260 \times 10^{-2}$] y los datos espectroscópicos necesarios de la Tabla 8.1. Además, dada la proximidad de los estados $1 T_{1u}$ y $2 T_{1u}$, hemos asumido la existencia de un equilibrio térmico entre ambos estados, por lo que la contribución del estado de mayor energía ($2 T_{1u}$) ha sido modificada por un factor de escala, el factor de Boltzmann (0.45 para $T=77\text{K}$).

Como ya hemos comentado con anterioridad, los estados emisores que componen esta banda son estados con mezcla de espín y toman su intensidad solamente de aquellos términos de bajo espín, $1T_{1u}$, que posibilitan la emisión y que contribuyen a la función de onda espín-órbita correspondiente. Por esta razón, a la banda la denominamos *posibilitada por espín* (ver Capítulo 7). La emisión espontánea de estos estados debería ser significativamente más rápida que la emisión de la banda de más baja energía. Los tiempos de vida media de emisión calculados para los estados $1 T_{1u}$ y $2 T_{1u}$ son 1100 y 150 ns respectivamente, pero cuando consideramos el equilibrio térmico, el tiempo de vida media de emisión de la banda es de 400 ns. Finalmente la tercera y cuarta banda de emisión corresponden a las transiciones $3 A_{1u} \rightarrow 1 A_{1g}$ y $8 E_u \rightarrow 1 A_{1g}$ respectivamente,

^aPosición del pico aproximada del espectro de emisión a 77K.¹⁶

^bEmisión lenta y prohibida por espín

^bEmisión posibilitada por espín. Tiempo de vida media = 400 ns

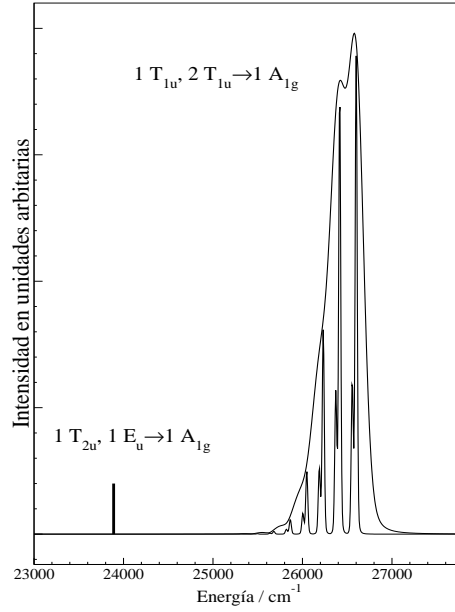


Figura 8.4: Bandas más bajas del espectro de emisión calculado del $\text{CsCaBr}_3:(\text{YbBr}_6)^{4-}$ usando los datos de la Tabla 7.2 con parámetros de ensanchamiento (40 y 5 cm^{-1} para el espectro de baja y alta resolución respectivamente). La barra vertical indica las emisiones prohibidas por momento dipolar eléctrico.

transiciones de espín prohibido que dan bandas de emisión lentas como indicamos en la Tabla 8.3.

8.7. Comparación con datos experimentales

Los iones Ln^{2+} y Ln^{3+} pesados ($N > 7$) comparten algunas características espectrales muy interesantes:^{13, 14, 19, 23, 108}

- (i) Aparece una banda débil $f \rightarrow d$ en el espectro de absorción y/o excitación a menor energía que las bandas $f \rightarrow d$ más fuertes.
- (ii) Se observa en el espectro de luminiscencia una banda $d \rightarrow f$ de emisión lenta a energías más bajas que las bandas de emisión $d \rightarrow f$ más rápidas.
- (iii) Hay una fuerte dependencia con la temperatura de la intensidades relativas de estas emisiones. Este hecho ha sido interpretado como un efecto de la competición entre los decaimientos radiativos y no radiativos desde el estado de más alta energía, que favorece el aumento de población del estado de más baja energía a medida que aumenta la temperatura. Así, podemos observar un cambio gradual en la intensidad relativa de las bandas desde el límite de bajas temperaturas, donde es mayor la intensidad de la emisión rápida y de más alta energía, hasta el límite de altas temperaturas, donde es la banda de emisión lenta y de menor energía la que tiene una intensidad mayor.

Las dos primeras bandas calculadas en los espectros tanto de absorción como de emisión del CsCaBr₃:Yb²⁺, que mostramos a continuación, están en acuerdo con los puntos (i) y (ii) anteriores. La predicción hecha sobre el decaimiento no radiativo desde los estados $1\ T_{1u}$, $2\ T_{1u}$ a los estados $1\ T_{2u}$, $1\ E_u$, el cual debería ser competitivo con el decaimiento radiativo explicado anteriormente, está también en acuerdo con el punto (iii).

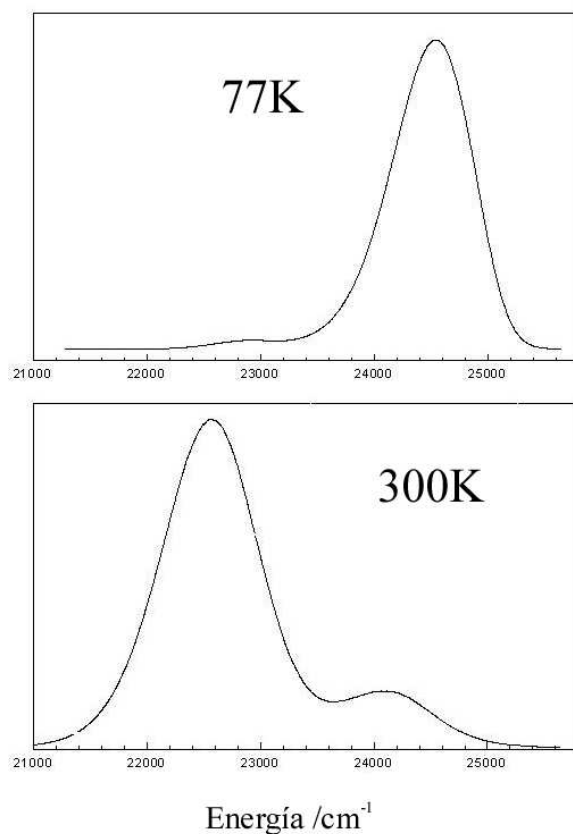


Figura 8.5: Espectro de emisión experimental del CsCaBr₃:Yb²⁺,¹⁶ donde se muestran las dos bandas de energía más baja. Arriba: Espectro de baja temperatura, 77K. Abajo: Espectro de alta temperatura, 300K.

Sin embargo, los métodos que hemos usado no nos permiten calcular el porcentaje de los procesos de relajación no radiativos y, por consiguiente, tampoco es accesible el cálculo de la dependencia de la intensidad relativa de las dos primeras bandas de emisión. Más aún, los tiempos de vida media de emisión espontánea calculados se refieren únicamente a los procesos radiativos (los cuales, no obstante, son útiles para la estimación de las contribuciones de los procesos no radiativos al tiempo de vida media experimental). Teniendo en cuenta todo lo anterior, los tiempos de vida media (Tabla 8.3) y el espectro de emisión (Figura 8.4) deberían ser comparables con los tiempos de vida media de emisión a bajas temperaturas y con el espectro de emisión correspondiente. Hasta donde sabemos, los únicos trabajos que aportan datos espectroscópicos sobre el CsCaBr₃:Yb²⁺ son los de Wickleder.¹⁶ En la Figura 8.5 se presentan dos espectros de emisión, uno a baja (77K) y otro a temperatura ambiente (300K), presentan dos bandas anchas sin estructura fina cuyas intensidades varían con la temperatura, como hemos descrito. Las posiciones de los

picos a 77K parecen encontrarse a 23000 y 24500 cm^{-1} , pero no hay ningún dato sobre los tiempos de vida media de emisión.

Nuestros resultados están en acuerdo con el patrón de intensidades del espectro, aunque la posición de los picos se desvía en 900 cm^{-1} para la banda de menor energía y 2100 cm^{-1} para la banda más alta. Nuestra banda de alta energía es un 20 % más estrecha que la experimental y además, sobrestimamos el gap de energía entre las bandas en 900 cm^{-1} (50 %). No obstante, la comparación con el experimento es incierta y se necesitan más datos experimentales que exploren temperaturas más bajas y tiempos de vida media de emisión. Además, más importante todavía, es la necesidad de extender la investigación del espectro de emisión a energías más altas para las predicciones de la luminiscencia múltiple que presentamos aquí.

8.8. Conclusiones

Hemos estudiado los gaps de energía y las posibles emisiones espontáneas $4f^{13}5d^1 \rightarrow 4f^{14}$ en el cristal CsCaBr₃ dopado con Yb²⁺ usando cálculos de química cuántica *ab initio*. Encontramos cuatro bandas de emisión a 23900, 26600, 34600 y 43900 cm⁻¹ que deberían ser experimentalmente observables a bajas temperaturas. Asignamos estas bandas a emisiones desde los siguientes estados electrónicos: $4f^{13}[7/2]5d(t_{2g})^{1-1} T_{2u}$, $1 E_u$; $4f^{13}[7/2]5d(t_{2g})^{1-1} T_{1u}$, $2 T_{1u}$; $4f^{13}[5/2]5d(t_{2g})^{1-3} A_{1u}$ y $4f^{13}[7/2]5d(e_g)^{1-8} E_u$.

- La primera, tercera y cuarta banda son emisiones prohibidas por momento dipolar eléctrico (lentas) que pueden describirse como prohibidas por espín dado que la correspondiente función de onda espín-órbita está dominada (88-97 %) por un único término de simetría $^3T_{1u}$.
- La segunda banda es una emisión permitida por momento dipolar eléctrico (rápida) que no puede ser descrita como permitida por espín debido a la gran mezcla de términos que tiene pero que, sin embargo, podemos denominar *posibilitada por espín* porque toma su intensidad de las contribuciones limitadas de los términos $^1T_{1u}$. El tiempo de vida media para la emisión radiativa espontánea de esta banda es 400 ns.
- Hemos encontrado grandes gaps de energía por debajo de los estados emisores de las bandas lentas (23900, 4600 y 4000 cm⁻¹ respectivamente) relativos a las energías máximas de fonón calculadas (185 cm⁻¹), lo que indica que estos estados pueden ser suficientemente estables y el proceso de relajación por multifonón puede ser despreciable.
- Hemos hallado un pequeño gap de energía situado por debajo de la banda de emisión rápida (2600 cm⁻¹) que puede conducir a un proceso competitivo entre el decaimiento radiativo y multifonónico, que depende de la temperatura.
- El efecto de la correlación entre los pares $4f$ - $4f$ y $4f$ - $5d$ (que incrementa las diferencias de energía en 25000-27000 cm⁻¹), el desdoblamiento de la capa $5d$ por las interacciones con el cristal (alrededor de 19000-2000 cm⁻¹) y los efectos del acoplamiento espín-órbita en la subcapa $4f^{13}$ (aproximadamente 10500 cm⁻¹) contribuyen a la existencia de cinco gaps de energía en las configuraciones $4f^{13}5d^1$ y $4f^{13}6s^1$. Estos gaps de energía dividen el espectro de absorción en cuatro grupos de bandas, tres de los cuales permanecen por debajo de la absorción del cristal y son la base de la predicción de las emisiones múltiples.
- Existen ciertas discrepancias con las energías de transición experimentales. Estas discrepancias son similares a las obtenidas en anteriores trabajos en sistemas similares con la misma metodología, lo que hace razonable esperar sobreestimaciones menores al 10 %. Esto sugiere que las energías de transición obtenidas en nuestros cálculos deberían ser observadas experimentalmente a 2000-3000 cm⁻¹ por debajo de los valores que presentamos.

8.9. Conclusions

We have study the energy gaps and the multiple spontaneous $4f^{13}5d^1 \rightarrow 4f^{14}$ emissions in Yb^{2+} -doped CsCaBr_3 crystals by *ab initio* quantum chemical calculations. Four emission bands are found at 23900, 26600, 34600, and 43900 cm^{-1} that should be experimentally observable at low temperatures. They are assigned to emissions from the following electronic states, respectively: $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})^1-1T_{2u}$, $1E_u$; $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})^1-1T_{1u}$, $2T_{1u}$; $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})^1-3A_{1u}$; and $4f^{13}(7/2)5d(e_g)^1-8E_u$.

- The first, third, and fourth bands are slow, electric dipole forbidden emissions, which can be described as spin-forbidden given that the corresponding spin-orbit wave functions are dominated (88–97 %) by a single term of $^3T_{1u}$ symmetry.
- The second band is a fast, electric dipole allowed emission that cannot be described as spin-allowed, because it is an extensive mixture of terms; rather, it can be described as spin-enabled, because it gets its intensity from the contributions of $^1T_{1u}$ enabling terms; its spontaneous (radiative) emission lifetime is 400 *ns*.
- Large energy gaps are found below the emitting levels of the slow bands (23900, 4600, 4000 cm^{-1} , respectively), relative to the maximum local phonon energies calculated (around 185 cm^{-1}), which indicates that these states should be significantly stable and multiphonon relaxation to the lower states should be negligible.
- A smaller gap is found below the states of the fast band (2600 cm^{-1}), which should result in a temperature dependent competition between radiative and multiphonon decay.
- Differential correlation between $4f-4f$ and $4f-5d$ pairs (which increases the energy differences by 25000 – 27000 cm^{-1}), splitting of the $5d$ shell by interactions with the host (around 19000 – 20000 cm^{-1}), and spin-orbit effects within the $4f^{13}$ sub-shell (which is found to be about 10500 cm^{-1}), contribute to the existence of five energy gaps in the $4f^{13}5d^1$ and $4f^{13}6s^1$ manifolds which split the absorption spectrum into four groups of separate bands, three of which could lie below the host absorption, and are the bases for the predicted multiple emissions. The quantum chemical methods employed make use of explicit wave functions expanded in terms of flexible basis sets (of triple- ζ plus polarization quality, plus diffuse functions for anions), multireference spaces and multireference second-order perturbation methods (MS-CASPT2) to account for non-dynamic and dynamic correlation, scalar and relativistic terms in the $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ cluster Hamiltonian (spin-free-state-shifting Wood-Boring AIMP), and quantum mechanical embedding potentials (AIMP embedding) to represent the host crystal.
- Typical discrepancies with experimental transition energies obtained in previous applications to similar systems using the same combination of methods make it reasonable to expect overestimations lower than 10 %; this suggests that the predicted transition energies could be observed experimentally some 2000–3000 cm^{-1} below the predicted values.

8.10. *Energy gaps in the $4f^{13}5d^1$ manifold and multiple spontaneous emissions in Yb^{2+} doped CsCaBr_3*

- Energy gaps in the $4f^{13}5d^1$ manifold and multiple spontaneous emissions in Yb^{2+} -doped CsCaBr_3
G. Sánchez-Sanz, L. Seijo and Z. Barandiarán
J. Phys. Chem. A **113**, 12591 (2009).

Energy Gaps in the $4f^{13}5d^1$ Manifold and Multiple Spontaneous Emissions in Yb^{2+} -Doped CsCaBr_3 [†]

Goar Sánchez-Sanz,[‡] Luis Seijo,^{‡,§} and Zoila Barandiarán^{*,‡,§}

Departamento de Química, C-XIV, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain, and Instituto Universitario de Ciencia de Materiales Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

Received: May 25, 2009; Revised Manuscript Received: July 14, 2009

Multiple spontaneous $4f^{13}5d^1 \rightarrow 4f^{14}$ emissions are predicted in Yb^{2+} -doped CsCaBr_3 crystals by ab initio quantum chemical calculations. Four emission bands are found at 23 900, 26 600, 34 600, and 43 900 cm^{-1} that should be experimentally observable at low temperatures. The first, third, and fourth bands are slow, electric dipole forbidden emissions that can be described as spin-forbidden. The second band is a fast, electric dipole-allowed emission that cannot be described as spin-allowed, but as spin-enabled; its radiative emission lifetime is 400 ns. Large energy gaps (23 900, 4600, 4000 cm^{-1} , respectively), relative to the maximum local phonon energies calculated (around 185 cm^{-1}), are found below the emitting levels of the slow bands, which indicates that these states should be significantly stable and multiphonon relaxation to the lower states should be negligible. A smaller gap (2600 cm^{-1}) separates the states of the fast band, which should result in a temperature dependent competition between radiative and nonradiative decay. Differential correlation between $4f-4f$ and $4f-5d$ pairs, splitting of the $5d$ shell by interactions with the host, and spin-orbit effects within the $4f^{13}$ subshell, are found to be responsible for the existence of the gaps, which, in turn, split the absorption spectrum into four groups of separate bands, three of which could lie below the host absorption threshold. The quantum chemical methods employed make use of explicit wave functions expanded in terms of flexible basis sets, multiconfigurational self-consistent-field and multireference second-order perturbation methods to account for nondynamic and dynamic electron correlation, scalar and relativistic terms in the $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ defect cluster Hamiltonian, and quantum mechanical embedding potentials to represent the host crystal.

I. Introduction

Two characteristics of divalent lanthanide ions (Ln^{2+}) in crystals can be pointed out as responsible for the growing number of reports on their optical properties in the past few years (see ref 1 for a review; for an overview on recent works see ref 2). First, their $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ excitations occur at much lower energies than in the isoelectronic trivalent series (Ln^{3+}), in the near-IR, visible, and near-UV. As a consequence of this, large portions of their $4f^{N-1}5d^1$ manifolds are experimentally accessible and a variety of crystals, including crystals of heavy (polarizable) halides, can be chosen as host matrices, in contrast with the wide band gap hosts (commonly fluorides and oxides) typically needed to reach the $4f^{N-1}5d^1$ states in the Ln^{3+} series. Second, and very interesting from practical and basic points of view, the $4f^{N-1}5d^1$ manifolds of the heavy members ($N > 7$) may contain a number of metastable excited states, as deduced from the facts that two emission bands^{2,3} and very unusual multiple spontaneous emissions^{3–5} have been detected, and upconversion luminescence has been proven and interpreted in terms of energy transfer mechanisms where more than one $4f^{N-1}5d^1$ state is involved.^{6,7} These spectral features highlight the potentiality of divalent lanthanides in the fields of solid state lasers⁸ and solid state lighting and show them as very promising phosphors for future technology based in their combination with light-emitting diodes as pump sources.⁶ They also highlight the importance of providing ab initio theoretical descriptions to the

underlying electronic structures, for which semiquantitative models and schematic energy diagrams⁹ or empirical crystal field analyses² are often used.

The stability of excited states of rare-earth ions in crystals was already investigated in very early spectroscopic works where it was observed that, if two spin-orbit levels were sufficiently close in energy, the upper level would not be sufficiently stable to fluoresce, a fact that promoted theoretical and experimental approaches to understanding multiphonon relaxation processes and their interplay with radiative processes (see refs 10–12 and references therein). As a consequence, a number of factors are now recognized to play an important role in favoring the stability of excited states.^{10–14} Among them, a key factor is the existence of large energy gaps in the manifold of excited states, but also important are the value of the maximum phonon energy of the material and the spin character of the excited states separated by the gaps.^{10–14}

The progress of solid state quantum chemical methods has made it possible to obtain information about these factors independently from experiments, this being the main characteristic of the so-called ab initio methods. The calculation of potential energy surfaces of excited states is a typical target for ab initio methods of quantum chemistry based on the explicit use of multiconfigurational wave functions.^{15–17} When these methods are combined with embedding techniques^{18,19} and the Hamiltonians used include scalar and spin-dependent relativistic terms,^{18,20} they can be applied to the calculation of local excited states of f-elements in the solid state and to their phosphor properties.^{21–23} From the analyses of the potential energy surfaces and the corresponding wave functions, the energy gaps

[†] Part of the “Russell M. Pitzer Festschrift”.

^{*} Corresponding author. Electronic address: zoila.barandiaran@uam.es.

[‡] Departamento de Química.

[§] Instituto Universitario de Ciencia de Materiales Nicolás Cabrera.

below excited states can be quantified, the energy of the local vibrational frequencies can be calculated, and the contributions of terms of different spin and spatial symmetries can be traced back from the spin–orbit wave functions. All of these results give the quantum chemical picture of existing empirical data on f-element based phosphors or the quantum chemical prediction of their luminescence data not yet available. In any case, the insight gained from the analyses of experiments using semiquantitative models or empirical theories, in these types of materials, is expanded.

In this work we have applied *ab initio* quantum chemical methods to the calculation of the energy gaps in the manifold of excited states of Yb²⁺ doped CsCaBr₃ crystals to explore whether multiple spontaneous emissions can be expected in this material. The choice of this particular impurity–host combination also responds to the following reasons: (i) Yb²⁺ is a good candidate among the heavy divalent lanthanides because it has the simplest possible 4f^N manifold, formed by its spin-singlet 4f¹⁴ ground state, which focuses the computational effort and analyses on the 4f^{N-1}5d¹ and 4f^{N-1}6s¹ excited manifolds, (ii) CsCaBr₃ is a good host because it has been recently shown to favor multiple emissions in heavy Ln²⁺ ions like Tm²⁺,⁴ and it is known that divalent lanthanides can be stabilized in this matrix,^{3,4,7} (iii) as far as we know, the only report on the spectral features of CsCaBr₃:Yb²⁺ crystals is that of ref 3, where the 77 and 300 K emission spectra were presented in the range of 21 000 to 25 800 cm⁻¹ without any report on emission lifetime values, and, hence, the predictions of the present work should serve to evaluate the interest of and orient future experimental work on this material.

II. Details of the Calculations

The quantum chemical methods employed here make use of explicit wave functions expanded in terms of flexible basis sets, multiconfigurational self-consistent-field¹⁵ and multireference second-order perturbation methods^{16,17,24,25} to account for non-dynamic and dynamic electron correlation, scalar and relativistic terms in the (YbBr₆)⁴⁻ defect cluster Hamiltonian,^{18,26} and quantum mechanical embedding potentials to represent the host crystal.^{18,27} All the methods used have been described elsewhere; therefore, we only give here the details necessary so that the present calculations are reproducible.

Within the (YbBr₆)⁴⁻ octahedral defect cluster, relativistic core *ab initio* model potentials (AIMP) have been used to represent the [Kr] core of Yb²⁸ and the [Ar, 3d] cores of Br;²⁹ the corresponding Yb valence basis set (14s10p10d8f),³⁰ supplemented with three g-type functions that give maximum radial overlap with the 4f atomic orbital, is contracted as [6s5p6d4f1g]; the Br basis set used, (9s9p4d)[3s5p2d], includes three d-type orthogonality functions that give maximum radial overlap with the 3d core orbital, one d-type polarization function³¹ and one p-type diffuse function for anions with orbital exponent $\zeta = 0.036\ 816\ 05$.³² We have also used a (10s7p)/[1s1p] basis set at the second neighbor Ca sites to favor strong orthogonality with the environment; the contracted Gaussian functions are the external Ca²⁺ 3s and 3p embedded atomic orbitals calculated in the procedure followed to produce the AIMP embedding. The (YbBr₆)⁴⁻ Hamiltonian includes the AIMP embedding potentials obtained in a previous work³³ to represent the Cs⁺, Ca²⁺, and Br⁻ ions located at their cubic crystal structure sites.³⁴ All the ions located within a cube of length 4a₀, centered at the impurity site, have been represented by AIMPs; point charges have been used for the rest of ions located within a cube of length 7a₀; fractional charges have been

assigned to those located at the faces, edges, or corners of the outermost cube, following Evjen's method.³⁵

Electron correlation and spin–orbit coupling have been combined together following a two-step method. In a first step, spin–orbit terms have been excluded in the embedded cluster Hamiltonian and state-average complete active space self-consistent field calculations (SA-CASSCF)¹⁵ have been performed using the scalar terms of the relativistic Wood–Boring AIMP²⁶ Hamiltonian. The active space used results from distributing the 14 open-shell electrons in 13 active molecular orbitals with main character Yb 4f, 5d, 6s, this being the standard choice for a lanthanide.³⁶ These calculations are referred to as CASSCF(4f,5d,6s) in the next sections. Dynamic electron correlation has been taken into account using the SA-CASSCF wave functions in subsequent multistate second-order perturbation theory calculations (MS-CASPT2),^{16,17,24,25} where 80 valence electrons occupying the cluster molecular orbitals with main character Br 4s, 4p and Yb 4d, 5s, 5p, 4f, and 5d/6s were correlated; these calculations are referred to as MS-CASPT2(Br48,Yb32). The program MOLCAS has been used for these calculations.³⁷ In a second step, the full Wood–Boring AIMP Hamiltonian,²⁶ which includes the spin–orbit coupling operator (scaled by a factor of 0.9, as proposed in ref 38), has been used to perform double-group spin–orbit configuration-interaction (CI) calculations. The shifting operator included in this Hamiltonian, the so-called spin-free-state-shifting (sfss) operator,³⁹ transports the dynamic electron correlation effects retrieved at the spin–orbit free MS-CASPT2(Br48,Yb32) level onto the smaller configurational space used in the spin–orbit CI calculations, which include the restricted active space formed by the 4f¹³5d¹ and 4f¹³6s¹ multireference plus all single excitations from the 4f, 5d, and 6s molecular orbitals to the virtual orbitals. For these calculations, the bases described above were truncated to Yb[6s5p6d4f], Br[3s3p]. We refer to these calculations as SO–CI; they have been done using the COLUMBUS package.⁴⁰ The EPCISO program⁴¹ has been used to calculate electric dipole transition moments. All AIMP data (for embedding and/or for cores) and valence basis sets can be found in ref 42.

III. Results and Discussion

We discuss here the results of a quantum chemical investigation of the absorption and luminescence properties of CsCaBr₃:Yb²⁺ to explore whether multiple spontaneous emissions can be expected in this material.

In a first subsection, the calculated electronic structure of the 4f¹³5d¹ and 4f¹³6s¹ states is described in detail and the origin of the energy gaps found in these manifolds is revealed. The lowest energy 4f¹³5d¹ states, namely, the 4f¹³5d(t_{2g})¹ states, where calculated in a previous work³³ in the context of a quantum chemical analysis of their high- and low-spin character which could reveal the spin-forbidden and spin-allowed nature of the lowest absorption bands of the CsCaBr₃:Yb²⁺ material; these results are used and summarized here, and are combined together with the results of the higher lying 4f¹³5d(e_g)¹ and 4f¹³6s¹ states, as explained below. The structure of the whole absorption spectrum of CsCaBr₃:Yb²⁺ in separated groups of bands and their relative intensities are discussed in a second subsection. In a third subsection, a prediction is made, from theory alone, of which excited states should be stable enough to luminesce. Finally, in the last subsection the results of the calculation are confronted with available experimental information.

A. Structure of the 4f¹³5d¹ and 4f¹³6s¹ Manifolds. Origin of the Energy Gaps. The results of the calculations performed in the (YbBr₆)⁴⁻ defect cluster, embedded in the CsCaBr₃ host,

TABLE 1: Results of the Calculations on the (YbBr₆)⁴⁻ Cluster That Include CsCaBr₃ Embedding, 80 Valence Electron Correlation, and Scalar Relativistic Effects^a

state	CASSCF(4f,5d,6s)			MS-CASPT2(Br48,Yb32)		
	R_e	$\bar{\nu}_{\text{aig}}$	T_e	R_e	$\bar{\nu}_{\text{aig}}$	T_e
1 ¹ A _{1g}	2.820	192	0	2.732	184	0
$\langle 4f^{13}5d(t_{2g})^1 \rangle$	2.796 ± 0.001	192 ± 1		2.703 ± 0.002	187 ± 1	
1 ³ T _{1u}	2.799	193	2302	2.708	185	28 406
2 ³ T _{1u}	2.797	192	5637	2.705	188	31 098
2 ¹ T _{2u}	2.795	192	9910	2.703	187	34 901
$\langle 4f^{13}5d(e_g)^1 \rangle$	2.840 ± 0.002	192 ± 1		2.743 ± 0.007	173 ± 4	
4 ³ T _{1u}	2.841	194	19 854	2.750	176	48 013
3 ³ T _{2u}	2.842	193	22 448	2.748	176	49 962
3 ¹ T _{2u}	2.841	193	23 831	2.745	174	50 962
5 ³ T _{1u}	2.840	193	24 078	2.747	175	51 278
4 ¹ T _{1u}	2.839	191	26 486	2.724	176	51 567
4 ³ T _{2u}	2.840	191	26 369	2.738	162	52 914
5 ¹ T _{1u}	2.834	191	30 225	2.743	172	53 010
3 ¹ E _u	2.840	192	24 809	2.749	176	53 071
3 ³ E _u	2.840	192	24 358	2.749	176	53 163
4 ¹ T _{2u}	2.839	191	27 023	2.741	170	53 509
$\langle 4f^{13}6s^1 \rangle$	2.907 ± 0.001	203 ± 1		2.818 ± 0.001	175 ± 1	
6 ³ T _{1u}	2.907	203	34 817	2.818	175	61 100
5 ³ T _{2u}	2.907	203	35 124	2.819	176	61 308
2 ³ A _{2u}	2.907	204	35 200	2.820	177	61 485
6 ¹ T _{1u}	2.906	204	35 583	2.816	173	61 983
2 ¹ A _{2u}	2.907	203	35 965	2.819	175	62 138
5 ¹ T _{2u}	2.906	203	35 869	2.818	174	62 195

^a Yb–Br bond distances, R_e , in Å; totally symmetric vibrational frequencies, $\bar{\nu}_{\text{aig}}$, in cm⁻¹; and minimum-to-minimum energy differences, T_e , relative to the 4f¹⁴–1¹A_{1g} ground state, in cm⁻¹. Data for the 18 states in the 4f¹³5d(t_{2g})¹ manifold are given in ref 33; only those for the two lowest and the highest states are given here. Manifold averages and mean square deviations of the individual values with respect to the averages are labeled as $\langle 4f^{13}5d(t_{2g})^1 \rangle$, $\langle 4f^{13}5d(e_g)^1 \rangle$, and $\langle 4f^{13}6s^1 \rangle$.

using the methods described in section II are presented in Tables 1 and 2 and Figures 1 and 2. They include the 4f¹⁴ ground state and the electronic states showing main configurational character 4f¹³5d¹ and 4f¹³6s¹.

The potential energy surfaces of all the states mentioned have been calculated first at the CASSCF(4f,5d,6s) level described in section II. Even though we refer to these states using simple labels corresponding to their main configuration, as above, the calculations are done in a space of about 10⁵ configurations. Bonding interactions are only partially described, due to lack of dynamic correlation, nevertheless, the effects of the ligands and of the CsCaBr₃ host, modeled by the quantum mechanical AIMP embedding, are already visible and are responsible for the first energy gap observed, which splits the 4f¹³5d¹ manifold in two submanifolds, which can be called 4f¹³5d(t_{2g})¹ and 4f¹³5d(e_g)¹, and are formed, each, by parallel curves sharing bond distance and a_{1g} vibrational frequency values. (As mentioned above, a detailed study of the 4f¹³5d(t_{2g})¹ manifold can be found in ref 33; for this reason, Tables 1 and 2 include only the data that are needed for this paper.) Whereas the bond lengths are shorter in the 4f¹³5d(t_{2g})¹ manifold than in the ground state, the opposite is true for the 4f¹³5d(e_g)¹ states. These bond length differences have been observed before in f-element doped solids and have been analyzed in detail elsewhere.^{43,44} In effect, on the basis of a quantum chemical analysis of interactions,⁴³ the bond length shifts have been interpreted as originating from two effects: (i) The inner f^N open-shell is shielded by the outer p⁶ closed-shell, whose interaction with the ligands dominates the bond length in the f^N configuration, but the f → d excitation exposes the d electron to covalent interactions and leaves an inner f-hole behind, both effects leading to a shortening of the bond length upon excitation. (ii) A large effective ligand field, which is enhanced by covalency, stabilizes the d(t_{2g}) and destabilizes the d(e_g) molecular orbitals,

which further shortens the bond length in the f → d(t_{2g}) excitation and lengthens it in the f → d(e_g) excitation. All of these results show the much larger exposure of the 5d shell than the 4f shell to bonding and host interactions. The energy of the totally symmetric vibrational frequency, $\bar{\nu}_{\text{aig}}$, is basically the same for all states, at this level of calculation, regardless of their main configurational character.

As soon as dynamic correlation of all valence electrons is treated, using the MS-CASPT2 method referred in section II, the near degeneracy between the 4f¹⁴ and 4f¹³5d(t_{2g})¹ shells is lifted and a large energy gap which separates the ground state from the first excited state is created (see Figure 1, right, and Table 1). Dynamic correlation is found to increase the 4f¹⁴–4f¹³5d(t_{2g})¹ and 4f¹⁴–4f¹³5d(e_g)¹ energy differences by some 25 000 and 27 000 cm⁻¹, respectively, on average, as can be seen in Table 1. The large transition energy corrections can be associated with the fact that electron correlation is much larger for tight 4f–4f electron pairs than for more distant 4f–5d electron pairs and the number of 4f–4f pairs substituted by 4f–5d pairs is largest in this 14f-electron system. Electron correlation is found to decrease all bond lengths significantly, by about 0.09–0.10 Å, the reduction being quite uniform; the $\bar{\nu}_{\text{aig}}$ values are only slightly decreased.

Once scalar relativistic effects and dynamic electron correlation have been accounted for at the MS-CASPT2 level, it is possible to include spin–orbit coupling by doing spin–orbit CI calculations using the sfss Wood–Boring AIMP Hamiltonian, as described in section II. The effects of spin–orbit coupling become evident if the calculated potential energy surfaces of the 4f¹³5d(t_{2g})¹, 4f¹³5d(e_g)¹, and 4f¹³6s¹ manifolds in Figure 2 are compared (see also Tables 1 and 2). New energy gaps are created which split the 4f¹³5d(t_{2g})¹, 4f¹³5d(e_g)¹ and 4f¹³6s¹ manifolds into two submanifolds each, which, using free ion language, correspond to the coupling of the 4f¹³(J = 7/2)

TABLE 2: Results of the Calculations on the (YbBr₆)⁴⁻ Cluster That Include CsCaBr₃ Embedding, 80 Valence Electron Correlation, and Relativistic Effects, up to Spin–Orbit Coupling^a

state ^b	<i>R</i> _c	$\bar{\nu}_{\text{a1g}}$	<i>T</i> _c	<i>f</i> × 10 ² ^c	weights of spin–orbit free wave functions ^d					
1 A _{1g} ⟨4f ¹³ 5d(t _{2g}) ¹ ⟩	2.732 2.704 ± 0.001	185 186 ± 2	0							
Lowest, Highest, and T _{1u} States of the 4f ¹³ [7/2(2f)] × 5d(t _{2g}) ¹ Submanifold ^b										
1 T _{2u}	2.708	186	23 890		89.98	1 ³ T _{1u}				
1 T _{1u}	2.705	184	26 555	0.273	37.59	2 ³ T _{1u}	33.99	1 ¹ T _{1u}	11.74	1 ³ E _u
					9.49	1 ³ T _{1u}				
2 T _{1u}	2.705	184	26 598	1.260	32.20	1 ³ T _{1u}	15.20	2 ¹ T _{1u}	13.59	1 ³ T _{2u}
					11.76	2 ³ T _{1u}	10.49	3 ¹ T _{1u}	6.57	1 ¹ T _{1u}
					5.66	3 ³ T _{1u}				
3 T _{1u}	2.705	187	27 200	0.030	45.13	1 ³ E _u	24.15	2 ³ T _{1u}	11.99	1 ³ T _{2u}
					9.17	2 ³ T _{2u}				
4 T _{1u}	2.704	186	28 355	0.000	47.20	2 ³ E _u	31.81	2 ³ T _{2u}	9.42	1 ¹ T _{1u}
5 T _{1u}	2.703	183	29 072	0.084	28.23	2 ¹ T _{1u}	21.17	2 ³ T _{2u}	15.98	3 ¹ T _{1u}
					12.30	1 ³ T _{2u}	8.18	1 ³ A _{1u}	5.66	1 ³ T _{1u}
6 T _{1u}	2.703	186	29 884	0.489	43.21	3 ³ T _{1u}	38.70	1 ³ A _{1u}		
2 A _{2u}	2.703	187	29 992		47.59	2 ³ T _{2u}	45.80	1 ¹ A _{2u}	6.46	1 ³ T _{2u}
Lowest, Highest, and T _{1u} States of the 4f ¹³ [5/2(2f)] × 5d(t _{2g}) ¹ Submanifold ^b										
3 A _{1u}	2.707	186	34 560		93.95	1 ³ T _{1u}				
7 T _{1u}	2.707	182	35 916	1.524	40.38	1 ³ T _{1u}	29.72	3 ¹ T _{1u}	15.27	1 ³ T _{2u}
					8.84	1 ³ E _u				
8 T _{1u}	2.706	182	37 503	2.304	32.16	1 ³ T _{2u}	21.80	2 ¹ T _{1u}	19.72	3 ¹ T _{1u}
					15.48	1 ³ E _u				
9 T _{1u}	2.703	184	38 301	0.033	37.78	1 ¹ T _{1u}	15.61	2 ³ T _{1u}	12.29	1 ³ T _{2u}
					11.15	1 ³ E _u	10.78	2 ³ E _u		
10 T _{1u}	2.703	186	39 518	0.165	32.78	3 ³ T _{1u}	22.81	2 ³ T _{2u}	17.46	2 ³ E _u
					14.99	1 ³ A _{1u}				
11 T _{1u}	2.703	184	39 830	0.021	28.49	1 ³ A _{1u}	20.20	2 ¹ T _{1u}	18.06	2 ³ E _u
					10.38	2 ³ T _{2u}	9.25	3 ¹ T _{1u}	8.10	3 ³ T _{1u}
⟨4f ¹³ 5d(e _g) ¹ ⟩ ^c	2.745 ± 0.003	175 ± 4								
4f ¹³ [7/2(2f)] × 5d(e _g) ¹ Submanifold										
8 E _u	2.748	177	43 872		88.13	4 ³ T _{1u}	9.72	3 ³ T _{2u}		
11 T _{2u}	2.748	177	43 912		88.30	4 ³ T _{1u}	5.15	3 ³ T _{2u}		
4 A _{2u}	2.749	176	45 397		99.25	3 ³ T _{2u}				
12 T _{2u}	2.747	175	45 774		73.74	3 ³ T _{2u}	22.78	3 ¹ T _{2u}		
12 T _{1u}	2.745	175	46 445	4.227	29.60	5 ³ T _{1u}	26.37	3 ³ T _{2u}	24.62	4 ³ T _{1u}
					12.95	5 ¹ T _{1u}				
5 A _{1u}	2.747	175	46 664		96.60	5 ³ T _{1u}				
13 T _{1u}	2.743	181	46 937	2.400	41.98	5 ³ T _{1u}	40.77	4 ¹ T _{1u}	9.07	3 ³ T _{2u}
9 E _u	2.747	175	47 152		36.56	5 ³ T _{1u}	28.58	3 ³ T _{2u}	27.21	3 ¹ E _u
13 T _{2u}	2.747	175	47 460		35.18	5 ³ T _{1u}	31.97	3 ³ E _u	25.98	3 ¹ T _{2u}
14 T _{1u}	2.744	178	47 641	2.679	21.57	4 ³ T _{1u}	20.81	3 ³ E _u	20.22	5 ¹ T _{1u}
					12.39	4 ¹ T _{1u}	9.15	4 ³ T _{2u}	8.06	5 ³ T _{1u}
					6.00	3 ³ T _{2u}				
10 E _u	2.740	164	48 383		77.54	4 ³ T _{2u}	17.72	3 ¹ E _u		
15 T _{1u}	2.744	173	48 424	0.285	74.07	4 ³ T _{2u}	20.69	3 ³ E _u		
14 T _{2u}	2.743	172	48 619		49.26	4 ¹ T _{2u}	28.75	4 ³ T _{2u}	12.70	3 ³ E _u
					5.22	5 ³ T _{1u}				
Interacting 4f ¹³ [5/2(2f)] × 5d(e _g) ¹ and 4f ¹³ [7/2(2f)] × 6s ¹ Submanifolds										
6 A _{1u}	2.749	176	53 859		96.53	4 ³ T _{1u}				
16 T _{1u}	2.743	161	55 345	4.950	45.77	4 ³ T _{1u}	28.28	5 ¹ T _{1u}	16.37	3 ³ T _{2u}
					6.92	3 ³ E _u				
11 E _u	2.739	195	56 062		57.43	3 ³ T _{2u}	24.07	5 ³ T _{1u}	9.40	3 ¹ E _u
					8.14	4 ³ T _{1u}				
7 A _{1u}	2.818	205	56 468		99.94	6 ³ T _{1u}				
15 T _{2u}	2.746	157	56 481		41.23	3 ¹ T _{2u}	20.79	5 ³ T _{1u}	17.41	3 ³ T _{2u}
					9.33	3 ³ E _u	7.73	4 ³ T _{1u}		
17 T _{1u}	2.783	125	56 620	6.177	35.49	3 ³ T _{2u}	24.69	4 ¹ T _{1u}	22.17	5 ¹ T _{1u}
					10.81	5 ³ T _{1u}				
12 E _u	2.803	260	56 801		44.13	3 ¹ E _u	36.67	5 ³ T _{1u}	15.67	4 ³ T _{2u}
18 T _{1u}	2.804	190	57 024	1.230	66.58	6 ³ T _{1u}	18.46	5 ³ T _{2u}	5.68	3 ³ E _u
16 T _{2u}	2.816	162	57 159		42.74	3 ³ E _u	34.93	5 ³ T _{1u}	14.43	4 ³ T _{2u}
5 A _{2u}	2.827	170	57 293		96.16	4 ³ T _{2u}				
17 T _{2u}	2.799	239	57 355		48.41	5 ³ T _{2u}	25.12	2 ³ A _{2u}	19.59	6 ³ T _{1u}
19 T _{1u}	2.792	233	57 493	0.000	36.84	3 ³ E _u	14.40	4 ¹ T _{1u}	11.27	4 ³ T _{2u}
					9.92	5 ¹ T _{1u}	9.84	5 ³ T _{2u}	7.11	5 ³ T _{1u}
					6.05	6 ³ T _{1u}				
13 E _u	2.766	205	58 110		62.80	5 ³ T _{2u}	36.62	6 ³ T _{1u}		
18 T _{2u}	2.761	223	58 154		29.27	5 ¹ T _{2u}	25.04	2 ³ A _{2u}	20.16	4 ³ T _{2u}
					13.59	4 ¹ T _{2u}	9.60	6 ³ T _{1u}		
20 T _{1u}	2.761	233	58 211	0.009	49.65	6 ¹ T _{1u}	36.97	5 ³ T _{2u}	7.36	6 ³ T _{1u}

TABLE 2: Continued

state ^b	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e	$f \times 10^2$ ^c	weights of spin-orbit free wave functions ^d				
6 A _{2u}	2.764	203	58 764	51.54	2 ¹ A _{2u}	45.05	5 ³ T _{2u}		
19 T _{2u}	2.755	214	58 932	32.22	4 ³ T _{2u}	28.00	4 ¹ T _{2u}	19.08	5 ¹ T _{2u}
				9.72	6 ³ T _{1u}	7.29	2 ³ A _{2u}		
$\langle 4f^{13}6s^1 \rangle$	2.819 ± 0.001	177 ± 3			4f ¹³ [5/2(2f)] × 6s ¹ Submanifold				
14 E _u	2.819	175	66 964	63.11	6 ³ T _{1u}	36.84	5 ³ T _{2u}		
20 T _{2u}	2.819	177	67 051	46.52	6 ³ T _{1u}	37.22	5 ³ T _{2u}	11.18	2 ³ A _{2u}
				5.02	5 ¹ T _{2u}				
21 T _{1u}	2.818	174	67 353	0.027	6 ¹ T _{1u}	34.41	5 ³ T _{2u}	19.68	6 ³ T _{1u}
21 T _{2u}	2.818	182	67 466	42.11	5 ¹ T _{2u}	31.30	2 ³ A _{2u}	14.14	6 ³ T _{1u}
				12.40	5 ³ T _{2u}				
7 A _{2u}	2.819	175	67 473	53.40	5 ³ T _{2u}	46.55	2 ¹ A _{2u}		

^a Yb–Br bond distances, R_e , in Å; totally symmetric vibrational frequencies, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, in cm^{−1}; minimum-to-minimum energy differences, T_e , relative to the 4f¹⁴–1A_{1g} ground state, in cm^{−1}; absorption oscillator strengths, f , and analyses of the spin-orbit wave functions. Manifold averages and mean square deviations of the individual values with respect to the averages are labeled as $\langle 4f^{13}5d(t_{2g})^1 \rangle$, $\langle 4f^{13}5d(e_g)^1 \rangle$, and $\langle 4f^{13}6s^1 \rangle$. ^b Data for the 20 4f¹³[7/2(2F)] × 5d(t_{2g})¹ states and the 15 4f¹³[5/2(2F)] × 5d(t_{2g})¹ states are given in ref 33; only manifold averages and data relevant to this work are given here. ^c Oscillator strengths for the 1A_{1g} → ⁱT_{1u} absorptions were calculated at the ground state equilibrium distance: 2.732 Å. ^d Weights (in %) larger than 5% are given. They have been calculated at $R(\text{Yb–Br}) = 2.705$ Å. ^e Only states of the 4f¹³[7/2(2F)] × 5d(e_g)¹ submanifold are included in the average. ^f Only states of the 4f¹³[5/2(2F)] × 6s¹ submanifold are included in the average.

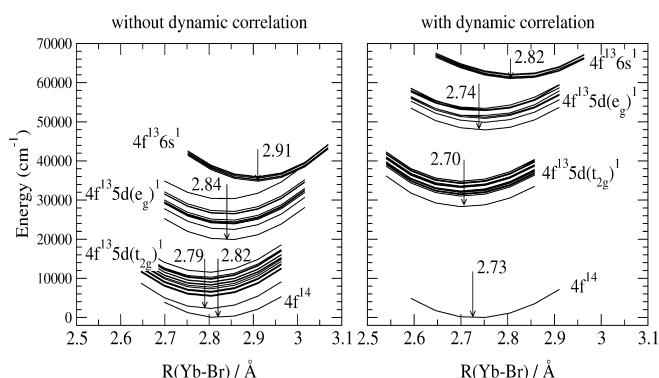


Figure 1. Breathing mode potential energy curves of the 4f¹⁴, 4f¹³5d¹, and 4f¹³6s¹ manifolds of CsCaBr₃:(YbBr₆)^{4−}. All results include embedding and scalar relativistic effects. Left: spin-orbit free CASSCF(4f,5d,6s) calculations. Right: spin-orbit free MS-CASPT2-(Br48,Yb32) calculations. See text for details.

and 4f¹³($J = 5/2$) subshell components with the 5d(t_{2g})¹, 5d(e_g)¹, and 6s¹ electron, respectively. Due to the proximity in energy of the 4f¹³5d(e_g)¹ and 4f¹³6s¹ manifolds, at the spin-orbit free level, on the one hand, and the magnitude of the 4f¹³(7/2) and 4f¹³(5/2) splitting, on the other hand (see below), the 4f¹³(5/2)5d(e_g)¹ and 4f¹³(7/2)6s¹ submanifolds overlap in energy and significant 4f¹³5d(e_g)¹ and 4f¹³6s¹ configuration interaction occurs between them. Since their average bond lengths are different ($\langle R_e[4f^{13}5d(e_g)^1] \rangle = 2.74$ Å, $\langle R_e[4f^{13}6s^1] \rangle = 2.82$ Å) the configurational mixing results in very distorted potential energy surfaces with intermediate bond length values (see Table 2). The spin-orbit splitting of the 4f¹³ subshell can be estimated from the difference in the average energies of the 4f¹³(5/2)5d(t_{2g})¹ (38 100 cm^{−1}) and 4f¹³(7/2)5d(t_{2g})¹ (27 600 cm^{−1}) states, which is about 10 500 cm^{−1} (Figure 2, right), or as the energy difference from the lowest states, which keep 4f¹³(5/2)5d(e_g)¹ character, and the lowest states of the 4f¹³(7/2)5d(e_g)¹ manifold, i.e., $T_e(6A_{1u}) - T_e(8E_u) = 10 000$ cm^{−1} (Table 2). These differences are close to the corresponding value in the free ion: 10 800 cm^{−1}.⁴⁵

A much smaller energy gap is found in the lower energy part of the 4f¹³(7/2)5d(t_{2g})¹ manifold, between states 1T_{2u} and 1T_{1u} (see Figure 2, right). This energy gap has been discussed in detail in ref 33, where it has been shown to be a consequence

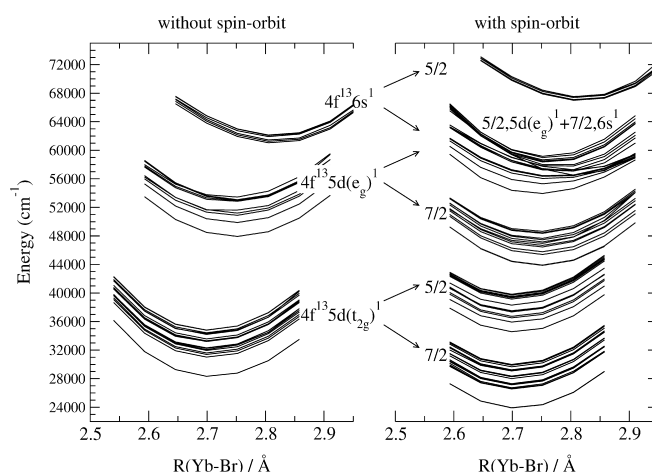


Figure 2. Breathing mode potential energy curves of the 4f¹³5d¹ and 4f¹³6s¹ manifolds of CsCaBr₃:(YbBr₆)^{4−}. All results include embedding, scalar relativistic effects, and dynamic electron correlation of 80 valence electrons. Left: spin-orbit free MS-CASPT2(Br48,Yb32) calculations. Right: spin-orbit CI calculations. Spin-orbit splitting of the manifolds in the left, leading to submanifolds in the right, is indicated with arrows. The submanifolds are labeled by the effective J value of their 4f¹³ subshell. See text for details.

of the energy separation between the lowest high-spin state, 1³T_{1u}, and the next higher 4f¹³5d(t_{2g})¹ state, as calculated at the spin-orbit free MS-CASPT2 level (see Figure 2, left).

B. Absorption Spectrum of Yb²⁺-Doped CsCaBr₃. The envelope of the absorption spectrum presented in Figure 3 was produced as a superposition of the a_{1g} vibrational progression of each individual electric dipole-allowed transitions 4f¹⁴–1A_{1g} → ⁱT_{1u} ($i = 1, 21$) calculated using the semiclassical time-dependent approach of Heller with different values for the line broadening parameter (40 and 5 cm^{−1} in the low- and high-resolution spectra, respectively).^{46–48} To do this, the calculated equilibrium distance and a_{1g} vibrational frequencies of the ground and excited states were used together with the corresponding minimum-to-minimum energy differences and absorption oscillator strengths (Table 2). Some electric dipole forbidden transitions that should be experimentally observable as low-intensity vibronic transitions preceding the intense electric dipole-allowed bands have been indicated with vertical bars.

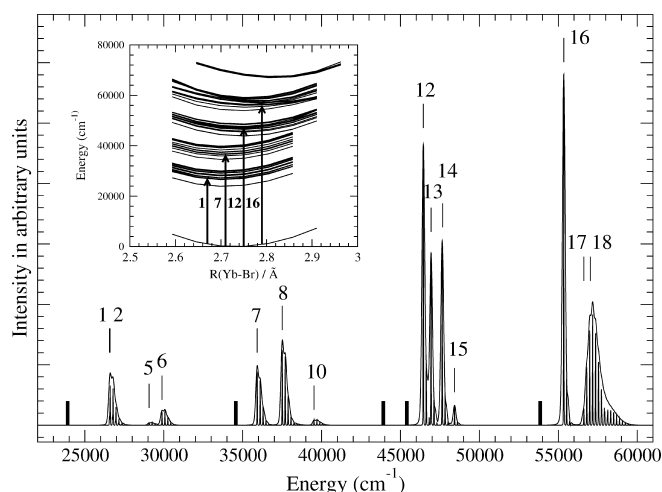


Figure 3. Calculated absorption spectrum of $\text{CsCaBr}_3:(\text{YbBr}_6)^{4-}$ using spin-orbit CI data from Table 2 and different values for the line broadening parameter (40 and 5 cm^{-1} in the low- and high-resolution spectra, respectively). The 14 most intense T_{1u} electronic origins are indicated with the ordinates used in Table 2. Electric dipole forbidden transitions are indicated with vertical bars.

The calculated spectrum consists of four separated groups of bands (Figure 3). This structure is consistent with the existence of manifolds and submanifolds, separated by energy gaps, we have just discussed in subsection IIIA. The electronic origins with non-negligible absorption oscillator strengths that contribute to each group and their assignment to manifolds with a dominant configuration character are as follows: Group 1 is formed by origins $i = 1, 2, 5$, and 6 of manifold $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})^1$; group 2, by origins $i = 7, 8$, and 10 of manifold $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})^1$; group 3, by origins $i = 12-15$ of manifold $4f^{13}(7/2)5d(e_g)^1$; and group 4, by origins $i = 16, 17$, and 18 , of which, origin $16T_{1u}$ has dominant $4f^{13}(5/2)5d(e_g)^1$ character, whereas $17T_{1u}$ and $18T_{1u}$ have increasing $4f^{13}6s^1$ contribution. In this way, whereas the crystal field effects on the $5d$ electron are responsible for the energy difference between groups 1 and 3, on the one hand, and 2 and 4, on the other hand, the spin-orbit splitting of the $4f^{13}$ subshell is responsible for the energy difference between groups 1 and 2 and, also, between groups 3 and 4.

The intensity of excitations to $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ states (groups 1 and 2) are significantly smaller than the intensity of excitations to $4f^{13}5d(e_g)^1$ states (groups 3 and 4), by a factor of 3–4, as can be observed in Figure 3. This feature is related with atomic selection rules, as we comment next. On the one hand, the results presented in the previous subsection (Figure 2, Table 2) indicate that the 1, 2, and 3 $^1T_{1u}$ enabling terms of the spin-orbit free calculation contribute to the T_{1u} states of $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ character, whereas the terms 4 and 5 $^1T_{1u}$ contribute to those of $4f^{13}5d(e_g)^1$ character. Furthermore, the calculated squares of the electric dipole transition moment, μ^2 , of pure spin-orbit free $1^1A_{1g} \rightarrow i^1T_{1u}$ transitions, are 0.010, 0.186, 0.510, for $i = 1, 2, 3$, and 0.007 and 1.281, for $i = 4, 5$, which is consistent with the observation in Figure 3. On the other hand, Yb^{2+} free ion calculations performed by us using the same levels of methodology, reveal that the energy order of atomic $4f^{13}5d^1 \ 2S + 1 = 1$ terms, which lead to all 1 to 5^1T_{1u} terms in the crystal, is as follows: $^1H < ^1G < ^1F < ^1P$. This makes it reasonable to expect that the 1P character is maximum for the highest $4f^{13}5d^1$ crystal term, 5^1T_{1u} . Hence, the large value of $\mu^2(1^1A_{1g} \rightarrow 5^1T_{1u})$ and the observed higher intensity of excitations to $4f^{13}5d(e_g)^1$ states can be related with atomic selection rules ($\Delta L \pm 1, \Delta S = 0$),

since the only atomic term leading to electric dipole-allowed transition in the $4f^{13}5d^1$ manifold is 1P .

The vibrational progressions of the origins associated with the $4f^{13}5d(t_{2g})^1$, $4f^{13}5d(e_g)^1$, and $4f^{13}6s^1$ manifolds are also different and consistent with the absolute value of the offset of their characteristic bond length. The bond length differences relative to the ground state are $\Delta R_e[4f^{13}5d(t_{2g})^1] = -0.029 \text{ \AA}$, $\Delta R_e[4f^{13}5d(e_g)^1] = +0.011 \text{ \AA}$, and $\Delta R_e[4f^{13}6s^1] = +0.086 \text{ \AA}$, at the MS-CASPT2 level (Table 1), and spin-orbit interaction changes these values only in the manifold of higher energy, where $4f^{13}5d(e_g)^1$ and $4f^{13}6s^1$ interaction occurs leading to intermediate values of equilibrium distances and offsets between $+0.011$ and $+0.086 \text{ \AA}$. Hence, the vibrational progression intensities are as follows (see Figure 3 and confront individual equilibrium geometries in Table 2): For origins 1–10, of $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ character, the 0–0 and 0–1 lines have very similar and maximal intensity, and the progression includes up to the 0–3 member. For origins 12–15, of $4f^{13}5d(e_g)^1$ character, the 0–0 line dominates the progression, which also includes, with much smaller intensity, the 0–1 member. Finally, the progressions of origins 16–18 show the effects of increasing mixing of $4f^{13}5d(e_g)^1$ with $4f^{13}6s^1$ configurations. So, the maximum intensity line moves from being the 0–0 (for origin 16) to the 0–3 (origin 17) to the 0–6 (for origin 18). Also, as the $4f^{13}6s^1$ character becomes important (origin 18), the atomic selection rule that forbids $f \leftrightarrow s$ transitions becomes apparent in the lower absorption oscillator strength value.

The fact that the $4f^{13}6s^1$ states are so high in energy in the crystal, whereas they are among the lowest excited states in the free ion, is an interesting feature. The question of why these states are destabilized so strongly in the solid is discussed elsewhere.⁴⁹

C. Multiple Spontaneous Emissions in $\text{CsCaBr}_3:\text{Yb}^{2+}$. In Table 3 we collect the data corresponding to the potentially emitting levels. They lie immediately above the five energy gaps we have just discussed and all but the highest in energy, which is probably in the conduction band (CB), should be stable enough to luminesce. To support this conclusion, we have estimated the approximate order, p , of the multiphonon process that could compete with the radiative emission from each level iT , as proposed in ref 10: $p = E_{\text{gap}}(iT)/\hbar\nu_{\text{max}}$ (see Table 3). For this, we have used the energy gap below state iT , $E_{\text{gap}}(iT)$, and the $\bar{\nu}_{\text{aig}}$ value of the level lying below the gap as maximum phonon frequency, ν_{max} (Table 2). The values of p make it reasonable to expect that multiphonon relaxation processes could be competitive in the case of the $1T_{1u}$ state and negligible for the remaining states. The different spin character of the states lying above and below the gap also supports their stability, as revealed by the term analysis of the wave functions. Whereas the states lying above the large energy gaps, $1T_{2u}$ (90% 1^3T_{1u}), $1E_u$ (90% 1^3T_{1u}), $3A_{1u}$ (94% 1^3T_{1u}), $8E_u$ (88% 4^3T_{1u}), and $6A_{1u}$ (97% 4^3T_{1u}), can be classified as high-spin states, since their spin-orbit wave functions are dominated by a particular high-spin term of T_{1u} spatial symmetry whose contribution is larger than 85%, the states lying below the large energy gaps show extensive spin-orbit mixing and cannot be classified as high-spin states nor as low-spin states, but as spin-mixed states. The opposite is true for the states lying above and below the smaller energy gap: whereas $1T_{1u}$ and $2T_{1u}$ (see Table 2), are spin-mixed states, $1T_{2u}$ and $1E_u$ are 90% high-spin 1^3T_{1u} .

The characteristics of the predicted spontaneous emissions are summarized in Table 3; the two lowest emission bands are also presented in Figure 4. The first band is a double emission that corresponds to the $1T_{2u}, 1E_u \rightarrow 1A_{1g}$ electric dipole

TABLE 3: Data of Potentially Emitting Levels and Characteristics of the Predicted Emissions^a

	level	spin character	energy gap	p^b	emission characteristics	emission energy	
						calculated	observed ^c
4f ¹³ (7/2)5d(t _{2g}) ¹	1T _{2u} , 1E _u	high	23900	128	spin-forbidden, slow	23 900	23 000
	1T _{1u} , 2T _{1u}	mixed	2600	13	spin-enabled, 400 ns	26 600	24 500
4f ¹³ (5/2)5d(t _{2g}) ¹	3A _{1u}	high	4600	24	spin-forbidden, slow	34 600	
4f ¹³ (7/2)5d(e _g) ¹	8E _u	high	4000	22	spin-forbidden, slow	43 900	
4f ¹³ (5/2)5d(e _g) ¹	6A _{1u}	high	5200	30	not observable (in CB)	53 900	

^a Energies are given in cm⁻¹. ^b Multiphonon order, $p = E_{\text{gap}}(i\Gamma)/\hbar\nu_{\text{max}}$. See text for details. ^c Peak position approximately read from the 77 K emission spectrum of ref 3.

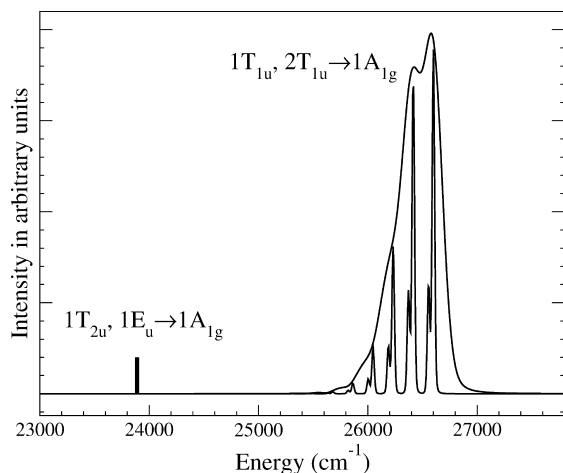


Figure 4. First two bands of the calculated emission spectrum of CsCaBr₃:(YbBr₆)⁴⁻ using spin-orbit CI data from Table 2 and different values for the line broadening parameter (40 and 5 cm⁻¹ in the low- and high-resolution spectra, respectively). The electric dipole forbidden emissions are indicated with vertical bars.

forbidden transitions and is indicated with vertical bars in Figure 4. As mentioned above, it can be labeled as a spin-forbidden band and it should lead to a slow emission. The second band is an electric dipole-allowed double emission and its envelope has been calculated as a superposition of the a_{1g} vibrational progression of the individual electric dipole-allowed transitions 1T_{1u}, 2T_{1u} → 1A_{1g} using the semiclassical time-dependent approach of Heller.^{46–48} Their emission oscillator strengths [$f(1T_{1u} \rightarrow 1A_{1g}) = -0.273 \times 10^{-2}$, $f(2T_{1u} \rightarrow 1A_{1g}) = -1.260 \times 10^{-2}$] and spectroscopic data in Table 2 have been used for that purpose, and thermal equilibrium among 1T_{1u} and 2T_{1u} has been assumed, so that the contribution of the progression of the latter has been scaled by the corresponding Boltzmann factor (0.45 for T = 77 K). As commented above, the emitting states in this band are spin-mixed and this band drives its intensity from no other terms than the enabling low-spin 1T_{1u} states that contribute to their spin-orbit wave functions; for this reason, this band has been called “spin-enabled” in ref 33, where a detailed study of the differences in the electronic structure of the low-lying excited states of CsCaBr₃:Yb²⁺ has been presented. The spontaneous emission from these states should be significantly faster. The calculated emission lifetimes of 1T_{1u} and 2T_{1u} are respectively 1100 and 150 ns; when thermal equilibrium is considered, the band emission lifetime becomes 400 ns. Finally, the third and fourth emission bands, corresponding to 3A_{1u} → 1A_{1g} and 8E_u → 1A_{1g}, respectively, are also electric dipole forbidden, spin-forbidden, slow emissions, as indicated in Table 3.

D. Theory and Experiment. Heavy Ln³⁺ and Ln²⁺ ions in crystals share the following interesting spectral features: (representative references are refs 2, 4, 9, 14, and 50): (i) A weak band is present in their f–d absorption and/or excitation spectra

at lower energies than the strong f–d bands. (ii) A slow d–f emission band is observed in their luminescence spectra at lower energies than a fast d–f emission band (the emissions referred to are to the 4f^N ground state). (iii) Strong temperature dependence of the relative intensities of these emissions has been reported and it has been interpreted as a manifestation of competing radiative and nonradiative decay from the higher state, which favors nonradiative feeding of the lower state as the rate of the nonradiative process increases with temperature, so that a gradual change of relative intensities is observed from the low-T limit, where the intensity of the higher, fast emission is largest, to the high-T limit, where the intensity of the lower, slow emission is largest.

The first two bands of the calculated absorption and emission spectra of CsCaBr₃:Yb²⁺, presented here, agree with (i) and (ii), respectively. The prediction that nonradiative decay from 1T_{1u} and 2T_{1u} to 1T_{2u} and 1E_u should be competitive with radiative decay, discussed above, is also in agreement with (iii). However, the methods used here do not allow us to calculate nonradiative relaxation rates and, hence, the temperature dependence of the relative intensity of the first two emission bands cannot be calculated; furthermore, the spontaneous emission lifetime calculated here refers only to the radiative process (which, nevertheless, is useful to infer the contribution of the nonradiative process to the experimental emission lifetime). Taking all of the latter into account, the calculated emission lifetime and emission spectrum in Figure 4 should be comparable with the low-T emission lifetime and emission spectrum. As far as we know, the only report on the spectral features of CsCaBr₃:Yb²⁺ crystals is that of ref 3. The 77 and 300 K emission spectra were presented in the range 21 000–25 800 cm⁻¹. Both spectra show two very broad, structureless bands whose relative intensities vary with temperature, as we have just described. The peak positions at 77 K seem to be at 23 000 and 24 500 cm⁻¹, the intensity of the lower band is almost negligible, and no report on emission lifetime values was given. Our results agree with the intensity pattern, deviate 900 and 2100 cm⁻¹ from the peak positions (Table 3), give a 20% narrower higher band, and a too large (by 900 cm⁻¹, 50%) gap between the two bands.

The comparison with the data reported in ref 3 is, however, very uncertain and more experimental work is necessary which explores lower temperatures and emission lifetimes, and, very important, which extends the investigation of the emission spectrum to much higher energies, given the predictions of this paper on multiple luminescence.

IV. Conclusions

Multiple spontaneous 4f¹³5d¹ → 4f¹⁴ emissions are predicted in Yb²⁺-doped CsCaBr₃ crystals by ab initio quantum chemical calculations. Four emission bands are found at 23 900, 26 600, 34 600, and 43 900 cm⁻¹ that should be experimentally observ-

able at low temperatures. They are assigned to emissions from the following electronic states, respectively: $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})^1-1T_{2u}$, $1E_u$; $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})^1-1T_{1u}$, $2T_{1u}$; $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})^1-3A_{1u}$; $4f^{13}(7/2)5d(e_g)^1-8E_u$. The first, third, and fourth bands are slow, electric dipole forbidden emissions, which can be described as spin-forbidden given that the corresponding spin-orbit wave functions are dominated (88–97%) by a single term of $^3T_{1u}$ symmetry. The second band is a fast, electric dipole-allowed emission that cannot be described as spin-allowed, because it is an extensive mixture of terms; rather, it can be described as spin-enabled, because it gets its intensity from the contributions of $^1T_{1u}$ enabling terms; its spontaneous (radiative) emission lifetime is 400 ns. Large energy gaps are found below the emitting levels of the slow bands (23 900, 4600, 4000 cm^{-1} , respectively), relative to the maximum local phonon energies calculated (around 185 cm^{-1}), which indicates that these states should be significantly stable and multiphonon relaxation to the lower states should be negligible. A smaller gap is found below the states of the fast band (2600 cm^{-1}), which should result in a temperature dependent competition between radiative and multiphonon decay. Differential correlation between $4f-4f$ and $4f-5d$ pairs (which increases the energy differences by 25 000–27 000 cm^{-1}), splitting of the $5d$ shell by interactions with the host (around 19 000–20 000 cm^{-1}), and spin-orbit effects within the $4f^{13}$ subshell (which is found to be about 10500 cm^{-1}) contribute to the existence of five energy gaps in the $4f^{13}5d^1$ and $4f^{13}6s^1$ manifolds that split the absorption spectrum into four groups of separate bands, three of which could lie below the host absorption, and are the bases for the predicted multiple emissions. The quantum chemical methods employed make use of explicit wave functions expanded in terms of flexible basis sets (of triple- ζ plus polarization quality, plus diffuse functions for anions), multireference spaces and multireference second-order perturbation methods (MS-CASPT2) to account for nondynamic and dynamic correlation, scalar and relativistic terms in the $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ cluster Hamiltonian (spin-free-state-shifting Wood–Boring AIMP), and quantum mechanical embedding potentials (AIMP embedding) to represent the host crystal. Typical discrepancies with experimental transition energies obtained in previous applications to similar systems using the same combination of methods make it reasonable to expect overestimations lower than 10%; this suggests that the predicted transition energies could be observed experimentally some 2000–3000 cm^{-1} below the predicted values.

Acknowledgment. This research was supported in part by Ministerio de Ciencia e Innovación, Spain, under contracts CTQ2005-08550 and MAT2008-05379. G.S–S. acknowledges an FPI fellowship from Ministerio de Ciencia e Innovación, Spain.

References and Notes

- Rubio, J. J. *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, 52, 101.
- Pan, Z.; Duan, C.; Tanner, P. A. *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 085114.
- Larsen, P.; Adlung, M.; Wickleder, C. Rare Earth Conference, Wrocław, 2006 (unpublished), Abstract CI3.
- Grimm, J.; Güdel, H. U. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 404, 40.
- Grimm, J.; Wenger, O. S.; Krämer, K. W.; Güdel, H. U. *J. Lumin.* **2007**, 126, 590.
- Beurer, E.; Grimm, J.; Gerner, P.; Güdel, H. U. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3110.
- Grimm, J.; Beurer, E.; Gerner, P.; Güdel, H. U. *Chem.–Eur. J.* **2007**, 13, 1152.
- Kück, S. *Appl. Phys. B: Laser Opt.* **2001**, 72, 515.
- Grimm, J.; Beurer, E.; Güdel, H. U. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10905.

- Riseberg, L. A.; Moos, H. W. *Phys. Rev.* **1968**, 174, 429.
- Moos, H. W. *J. Lumin.* **1970**, 2 (1), 106.
- Struck, C. W.; Fonger, W. H. *J. Lumin.* **1975**, 10, 1.
- Reber, C.; Güdel, H. U. *J. Lumin.* **1990**, 47, 7.
- Wegh, R. T.; Meijerink, A. *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 10820.
- Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Siegbahn, P. E. M. *Chem. Phys.* **1980**, 48, 157. Siegbahn, P. E. M.; Heiberg, A.; Almlöf, J.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 2384. Siegbahn, P.; Heiberg, A.; Roos, B.; Levy, B. *Phys. Scr.* **1980**, 21, 323.
- Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5483.
- Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 1218.
- Seijo, L.; Barandiarán, Z. In *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*; Leszczyński, J., Ed.; World Scientific: Singapore, 1999; Vol. 4, p 55.
- Huang, P.; Carter, E. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2008**, 59, 261.
- Seijo, L.; Barandiarán, Z. In *Relativistic Electronic Structure Theory: Part 2. Applications*; Schwerdtfeger, P., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2004; pp 417–475.
- Tanner, P. A.; Mak, C. S. K.; Edelstein, N. M.; Murdoch, K. M.; Liu, G.; Huang, J.; Seijo, L.; Barandiarán, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13225.
- Ruipérez, F.; Seijo, L.; Barandiarán, Z. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 234507.
- Gracia, J.; Seijo, L.; Barandiarán, Z.; Curulla, D.; Niemansverdriet, H.; van Gennip, W. *J. Lumin.* **2008**, 128, 1248.
- Zaitsevskii, A.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 233, 597.
- Finley, J.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Serrano-Andrés, L. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 288, 299.
- Seijo, L. *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 8078.
- Barandiarán, Z.; Seijo, L. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 5739.
- Seijo, L.; Barandiarán, Z.; Ordejón, B. *Mol. Phys.* **2003**, 101, 73.
- Barandiarán, Z.; Seijo, L. *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 409.
- Seijo, L.; Barandiarán, Z.; Harguindevy, E. *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 118.
- Andzelm, J.; Klobukowski, M.; Radzio-Andzelm, E.; Sakai, Y.; Tatewaki, H. In *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*; Huzinaga, S., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1984.
- From B. Roos unpublished ANO-RCC basis set for Br included in the MOLCAS basis set libraries.
- Sánchez-Sanz, G.; Seijo, L.; Barandiarán, Z. *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 024505.
- Seifert, H. J.; Haberhauer, D. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 491, 301.
- Evjen, H. M. *Phys. Rev.* **1932**, 39, 675.
- Seijo, L.; Barandiarán, Z. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 5335.
- Karlström, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Ryde, U.; Veryazov, V.; Widmark, P. O.; Cossi, M.; Schimmelpfennig, B.; Neogrady, P.; Seijo, L. *Comput. Mater. Sci.* **2003**, 28, 22.
- Barandiarán, Z.; Seijo, L. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 7439.
- Llusar, R.; Casarrubios, M.; Barandiarán, Z.; Seijo, L. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 5321.
- COLUMBUS suite of programs. (ARGOS, CNVRT, SCFPQ, LSTRN, CGDBG, and CIDBG.) R. M. Pitzer (principal author). See: Chang, A. H. H.; Pitzer, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2500, and references therein for a description. CNVRT and LSTRN have been adapted to handle AIMP integrals by L. Seijo. CIDBG has been modified for spin-free-state-shifted spin-orbit CI calculations by M. Casarrubios.
- Quinn, V.; Maron, L.; Teichtel, C.; Flament, J.-P. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 1391.
- Detailed core and embedding AIMP data libraries in electronic format are available from the authors upon request or directly at the address <http://www.uam.es/quimica/aimp/Data/AIMPLibs.html>. See also ref 37.
- Barandiarán, Z.; Seijo, L. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 3785.
- Barandiarán, Z.; Edelstein, N. M.; Ordejón, B.; Ruipérez, F.; Seijo, L. *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 464.
- Bryant, B. W. *J. Opt. Soc. Am.* **1965**, 55, 771.
- Heller, E. J. *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 1544.
- Heller, E. J. *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 368.
- Zink, J. I.; Shin, K. S. *Molecular distortions in excited electronic states determined from electronic and resonance raman spectroscopy*; Advances in Photochemistry; Wiley: New York, 1991; Vol. 16, pp 119–214.
- Sánchez-Sanz, G.; Seijo, L.; Barandiarán, Z. *Spectrosc. Lett.*, in press.
- van Pieterse, L.; Reid, M. F.; Burdick, G. W.; Meijerink, A. *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 045114.

JP904868B

Capítulo 9

CsCaBr₃:Yb²⁺. Desestabilización de los estados $4f^{13}6s^1$ en el sólido

9.1. Introducción

El espectro de emisión del Yb doblemente ionizado en fase gas fue medido por Bryant hace más de 40 años. Se detectaron y asignaron experimentalmente a sus números cuánticos correspondientes un total de 41 niveles energéticos, 28 términos *ungerade* y 13 *gerade*, pertenecientes a las configuraciones $4f^{14}$, $4f^{13}5d^1$, $4f^{13}6s^1$, $4f^{13}6p^1$ y $4f^{13}7s^1$.¹³³

Los niveles de energía segundo y tercero, situados a 34656.13 y 34990.66 cm⁻¹ respectivamente, fueron asignados a los estados de la configuración $4f^{13}[7/2(^2F)]6s^1[1/2(^2S)]$ (que a partir de ahora y siguiendo con la nomenclatura de esta tesis, denominaremos $4f^{13}[7/2]6s^1$) con J= 4 y 3. Los restantes niveles pertenecientes a la configuración $4f^{13}6s^1$ (correspondientes a los niveles 13 y 14 del espectro de emisión) fueron encontrados unos 10300 cm⁻¹ por encima, a 44853.59 y 45207.64 cm⁻¹ y asignados a los estados J= 2 y 3 de la configuración $4f^{13}[5/2(^2F)]6s^1[1/2(^2S)]$ (que denominaremos $4f^{13}[5/2]6s^1$).

Han aparecido un gran número de trabajos experimentales sobre espectroscopía de Yb²⁺ dopado en cristales, entre los que se encuentran los del grupo de Tanner,²³ Rubio²² y Meijerink,^{134–136} tras el trabajo pionero de McClure *et al.*²⁰ Sin embargo, los estados $4f^{13}6s^1$ no han recibido demasiada atención a pesar de que, en general, residen a relativamente baja energía en el ion libre. En particular, no hay modelos simples y útiles como el de Judd-Morrison^{137–139} para describir el cambio de energía de los estados $4f^{N-1}5d^1$ desde la fase gas al sólido, para los estados $4f^{N-1}6s^1$. La única excepción, es el trabajo de Pan,²³ donde los niveles cristalinos del Yb²⁺ dopado en SrCl₂, que se encuentran a 35028 y 45794 cm⁻¹, fueron asignados a la configuración $4f^{13}6s^1$, asumiendo su energía no debe cambiar cuando el ion se incorpora al cristal.

Por otro lado, nuestros resultados de los cálculos químico cuánticos *ab initio* muestran que los estados $4f^{13}6s^1$ se ven fuertemente desestabilizados cuando dopamos el cristal CsCaBr₃ con Yb²⁺ (ver Capítulo 8). Mientras que estos estados tienen energías comparables a las descritas anteriormente para el ion libre, lo que significa que los estados más

bajos $J=4,3$ de la configuración $4f^{13}[7/2]6s^1$ son el segundo y tercer nivel excitado en el espectro calculado, aparecen por encima de 54000 cm^{-1} en el cristal, a más alta energía que las configuraciones $4f^{13}[7/2]5d(t_{2g})^1$, $4f^{13}[5/2]5d(t_{2g})^1$ y $4f^{13}[7/2]5d(e_g)^1$, solapándose con los estados de más alta energía de la configuración $4f^{13}[5/2]5d(e_g)^1$ (ver Capítulo 8).

Ni la correlación dinámica ni los efectos del acoplamiento espín-órbita parecen ser los responsables de este gran desplazamiento positivo de la energía, dado que dichos efectos son comparables en fase gas y en el cristal CsCaBr₃. Por lo tanto, la interacción de enlace con los ligandos bromuros y con el resto del cristal va a determinar la evolución de la densidad electrónica y la energía de los estados $6s$ desde la fase gas hasta llegar al sólido. El objetivo de este estudio consiste en analizar dicha evolución y construir un modelo simple que nos muestre los factores que determinan los desplazamientos de energía de los estados $4f^{13}6s^1$ partiendo del cluster en fase gas y acabando con el mismo embebido en el sólido iónico CsCaBr₃. El desplazamiento de estos estados está relacionado con la capacidad que poseen los estados difusos de los elementos f para comportarse, en ciertas ocasiones, como estados localizados o excitones atrapados de impurezas en sólidos iónicos.

Este capítulo está organizado de la siguiente manera. Primero analizamos los resultados correspondientes al ion libre Yb²⁺ comparando los cálculos teóricos con los datos experimentales. A continuación estudiaremos los desplazamientos energéticos de los estados $4f^{13}6s^1$ en el cluster en fase gas y embebido en la red. Para finalizar presentamos las conclusiones.

9.2. Introduction

The emission spectrum of doubly ionized Ytterbium in gas phase was measured by Bryant more than forty years ago.¹³³ All 41 energy levels, 28 odd and 13 even, belonging to the $4f^{14}$, $4f^{13}5d^1$, $4f^{13}6s^1$, $4f^{13}6p^1$, and $4f^{13}7s^1$ configurations were experimentally determined and assigned to the appropriate quantum numbers.

The second and third excited energy levels, lying at 34656.13 and 34990.66 cm^{-1} , were found to be the $J=4$ and 3 levels of the $4f^{13}[7/2(^2F)]6s^1[1/2(^2S)]$ configuration [$4f^{13}(7/2)6s^1$, from now on]; the other two $4f^{13}6s^1$ levels (the 13th and 14th in the emission spectrum), were found some 10300 cm^{-1} above (at 44853.59 and 45207.64 cm^{-1}), and were assigned to the $J=2$ and 3 levels of the $4f^{13}[5/2(^2F)]6s^1[1/2(^2S)]$ configuration [$4f^{13}(5/2)6s^1$, from now on].

A number of experimental reports on the spectroscopy of Yb²⁺-doped crystals have appeared, for example, the works of Tanner,²³ Rubio²² and Meijerink,^{134–136} since the pioneering work of McClure and collaborators.^{20,140} However, the $4f^{13}6s^1$ states have not received much attention, in general, in spite of the fact that they lie comparatively so low in the free ion. In particular, simple and useful models like that of Judd and Morrison^{137–139} to describe the energy shifts of the $4f^{N-1}5d^1$ states from gas phase to the solid are lacking for the $4f^{N-1}6s^1$ states. The only exception to this we are aware of is the works of Pan *et al.*,²³ where two crystal levels of Yb²⁺ doped in SrCl₂, lying at 35028 and 45794 cm^{-1} ,

were assigned to the $4f^{13}6s^1$ configuration, assuming that very small energy shifts and no splittings should be expected from the free ion to the host crystal.

On the other hand, *ab initio* quantum chemical calculations have shown that the $4f^{13}6s^1$ states are very strongly destabilized when Yb^{2+} is doped in CsCaBr_3 crystals (see Chapter 8). Whereas they are found at comparable energies as described above in the free ion calculations, as we show here, which means that the lowest $4f^{13}(7/2)6s^1$ $J=4, 3$ levels are the second and third excited levels in the calculated spectrum, they appear above 54000 cm^{-1} in the crystal, higher in energy than the $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})^1$, $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})^1$, and $4f^{13}(7/2)5d(eg)^1$ manifolds, and overlapping the $4f^{13}(5/2)5d(e_g)^1$ manifold (see Chapter 8).

Neither dynamic electron correlation nor spin-orbit effects are responsible for the large, positive energy shift, given that their effects are comparable in gas phase and in the CsCaBr_3 solid. Therefore, basic bonding interactions (excluding electron correlation) with the bromine ligands and with the rest of the embedding host determine the evolution of the $6s$ electron density and energy from gas phase to the solid. The analysis of these interactions is the subject of this paper. The ultimate goal is to build a simple model which shows the factors that determine the energy shifts of the $4f^{13}6s^1$ states from gas phase to the solids. This matter is related to the ability of the diffuse states of f -element ions to behave, alternatively, as localized states or as impurity trapped excitons in ionic solids.

This chapter is organized in this way. First we analyze the Yb^{2+} free ion results performing a comparison between theoretical results and experimental data. Second, we study the energy shifts of the $4f^{13}6s^1$ states in the cluster *in vacuo* and embedded in the crystal. Finally, we present the conclusions.

9.3. Detalles computacionales

Hemos llevado a cabo cálculos con la misma metodología descrita en el Capítulo 8. Tanto para el ion libre Yb^{2+} en el vacío, como para los clusters $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ y $(\text{YbBr}_6)^{3-}$ hemos usado las mismas bases para el $\text{Yb}(14s10p10d8f3g)[6s5p6d4f1g]$ y para $\text{Br}(9s9p4d)[3s5p2d]$ que han sido usadas para el cálculo en el cristal. También hemos utilizado el mismo espacio activo ($4f, 5d, 6s$) para los cálculos CASSCF en el vacío que usábamos en los cálculos en el cristal, con la única diferencia de que en estos últimos incluíamos el efecto de la red con potenciales AIMP.

Para incluir la correlación electrónica, realizamos cálculos MS-CASPT2 en los que correlacionamos 32 electrones de valencia, en el caso del Yb^{2+} y un total de 80 electrones de valencia en los cálculos de los clusters $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ y $(\text{YbBr}_6)^{3-}$ en el vacío.

9.4. Desestabilización de los estados excitados $4f^{13}6s^1$ del Yb²⁺ de la fase gas al CsCaBr₃ sólido

Las energías correspondientes a las transiciones $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}6s^1$ del Yb²⁺ en fase gas se muestran en la Tabla 9.1. En ella presentamos los resultados de los cálculos a nivel CASSCF, CASPT2 y SO-CI, estos dos últimos incluyendo la correlación dinámica de los 32 electrones de valencia.

La comparación entre los cálculos CASSCF y MS-CASPT2 muestran que la correlación dinámica incrementa la energía de transición en 32000 cm⁻¹ aproximadamente. Esto es debido a que los pares de electrones $4f$ - $6s$ de los estados excitados están mucho más alejados que los pares reemplazados $4f$ - $4f$ y, por tanto, las estabilizaciones debidas a la energía de correlación son mucho mayores para estos últimos. El acoplamiento espín-órbita da como resultado cuatro niveles correspondientes al acoplamiento de la subcapa $4f^{13}[J=7/2$ y $5/2]$ con el electrón $6s[J=1/2]$ (Tabla 9.1).

Si comparamos con los datos experimentales, nuestros valores de las energías de transición se desvían en 2300 cm⁻¹. El mayor efecto del acoplamiento espín-órbita es el gap de energía entre los estados $4f^{13}[7/2]6s^1$ y $4f^{13}[5/2]6s^1$, de unos 10400 cm⁻¹, que está en buen acuerdo con el experimento.

El gran aumento de energía provocado por los efectos conjuntos de la correlación electrónica y el desdoblamiento debido a la interacción espín-órbita, que acabamos de mencionar para el Yb²⁺, es muy similar al encontrado en las energías de las transiciones $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}6s^1$ en el cristal CsCaBr₃ (ver Capítulo 8). Sin embargo, los niveles $4f^{13}6s^1$ aparecen en el sólido a mayores energías. Los estados $4f^{13}[7/2]6s^1$ del cristal aparecen entre 54000 y 59000 cm⁻¹ solapando a los estados $4f^{13}[5/2]5d(e_g)^1$ y los $4f^{13}[5/2]6s^1$ se encuentran entre 66900 y 67500 cm⁻¹ (Tabla 8.2).

Tabla 9.1: Energías de transición desde el estado fundamental $4f^{14} - {}^1S_g$ $J = 0$ a los estados excitados $4f^{13}6s^1$ del Yb²⁺ en fase gas. Arriba: Cálculos sin incluir acoplamiento espín-órbita. Abajo: Cálculos SO-CI y comparación con los datos experimentales.

		CASSCF	MS-CASPT2			
$4f^{13}6s^1$	3F_u	8600	41200			
	1F_u	9300	42100			
		SO-CI				
	J	teórico		experimental ^a		
$4f^{13}(7/2)6s^1$	4	36800	(100 % 3F_u)	34656.13	(100 % 3F_u)	
	3	37300	(53 % 1F_u)	34990.66	(54 % 1F_u)	
$4f^{13}(5/2)6s^1$	2	47155	(100 % 3F_u)	44853.59	(100 % 3F_u)	
	3	47619	(51 % 3F_u)	45207.64	(54 % 3F_u)	

^aDatos experimentales de Bryant *et al.*¹³³

Por lo tanto, podemos concluir que los estados $4f^{13}6s^1$ del Yb^{2+} se encuentran fuertemente desestabilizados cuando pasamos de la fase gaseosa al sólido CsCaBr_3 en aproximadamente 20000 cm^{-1} . Además, ni la correlación dinámica ni el acoplamiento espín-órbita parecen ser los responsables del desplazamiento positivo de las energías de transición. De hecho, esta fuerte desestabilización puede ser observada comparando los resultados de ion libre y del cluster embebido a nivel CASSCF. A continuación estudiaremos las interacciones que llevan a los desplazamientos de las energías.

9.5. Análisis de la desestabilización

Como ya comentamos en la sección anterior, mientras que los estados $4f^{13}6s^1 \ ^3F_u$, 1F_u aparecen en el ion libre a 8600 y 9300 cm^{-1} (Tabla 9.1) y son el segundo y tercer estado excitado respectivamente, los correspondientes estados $4f^{13}6s^1 \ T_{2u}$, T_{1u} y A_{2u} con multiplicidades $2S+1=3$ y 1 se obtienen para energías comprendidas entre 34800 y 35900 cm^{-1} , por encima de los estados $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ y $4f^{13}5d(e_g)^1$, en el cristal (ver Capítulo 8).

Tomamos como nivel de cálculo el CASSCF, en el cual se observan los efectos que hemos descrito anteriormente, y llevamos a cabo un estudio de la evolución de la energía y la densidad electrónica de los estados excitados desde la fase gas hasta el sólido cristalino comparando los resultados en: i) el ion libre, ii) el cluster $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ en el vacío y iii) el $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ embebido en la red CsCaBr_3 . De este modo podemos observar los efectos de los ligandos Br^- y del entorno generado por el cristal separadamente.

Los resultados del ion libre fueron comentados en la sección anterior por lo que pasamos a comentar los resultados de los cálculos en el vacío. Presentamos las curvas de energía potencial para el modo de vibración totalmente simétrico a nivel CASSCF, para el estado fundamental $4f^{14-1}A_{1g}$ y el estado excitado $4f^{13}6s^1-^3A_{2u}$ (representativo del conjunto de estados de la configuración $4f^{13}6s^1$) del cluster $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ en el vacío (Figura 9.1, arriba izquierda).

Las curvas de energía potencial de los mismos estados para el cluster $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ embebido en CsCaBr_3 están presentadas en la misma Figura 9.1, arriba a la derecha, cabe destacar las diferentes escalas de energía.

La evolución de la densidad electrónica del $6s$ partiendo del ion libre (a), pasando por el cluster en el vacío a distancia larga (b) y corta (c), para acabar en el cluster en la red (d), puede seguirse en la Figura 9.2. En cada caso mostramos el plano ecuatorial del octaedro YbBr_6 .

El estado fundamental del cluster en el vacío muestra un mínimo poco profundo a una distancia Yb-Br muy larga, 3.59 Å . Esto nos indica la débil capacidad de enlace del Yb(II) en el vacío. La densidad electrónica difusa del orbital atómico $6s$ puede ser confinada dentro de la caja formada por los seis ligandos Br^- , sólo distancias muy largas, ya que encontramos un mínimo para los estados $4f^{13}6s^1$ a 3.75 Å , 0.16 Å mayor que la distancia del mínimo en el estado fundamental. La energía de transición, 10800 cm^{-1} , se encuentra muy cercana a la correspondiente al ion libre.

Si continuamos barriendo la distancia Yb-Br hacia valores más cortos, observamos un cambio repentino en la energía del estado excitado $4f^{13}6s^1-^3A_{2u}$ y en su función de onda entorno a 3.3 Å. Encontramos un nuevo mínimo a 2.93 Å y a -1900 cm⁻¹ con respecto al estado fundamental. En la Figura 9.2 (c), que muestra el orbital molecular natural 6s, se observa como la carga se desborda fuera de la caja Br₆, lo cual indica que el Yb no puede mantener localizado el electrón excitado. Las distancias de enlace corresponden a la formación de un excitón atrapado por el Yb.^{141,142} Esto consiste en un hueco en la capa 4f y un electrón excitado que muestra una gran deslocalización más allá de los límites del cluster pero que, sin embargo, sigue estando enlazado a la impureza.

Como resultado de la deslocalización de la carga, hay una disminución de la repulsión electrónica en la caja de ligandos Br y una disminución de la energía de 12700 cm⁻¹ con respecto al mínimo a largas distancias. Al mismo tiempo, la distancia de enlace se reduce hasta longitudes muy similares a las correspondientes a un Yb trivalente, como se observa en la Figura 9.1 (abajo), donde representamos la curva del estado fundamental del (YbBr₆)³⁻ $4f^{13}-^2T_{1u}$ en el vacío.

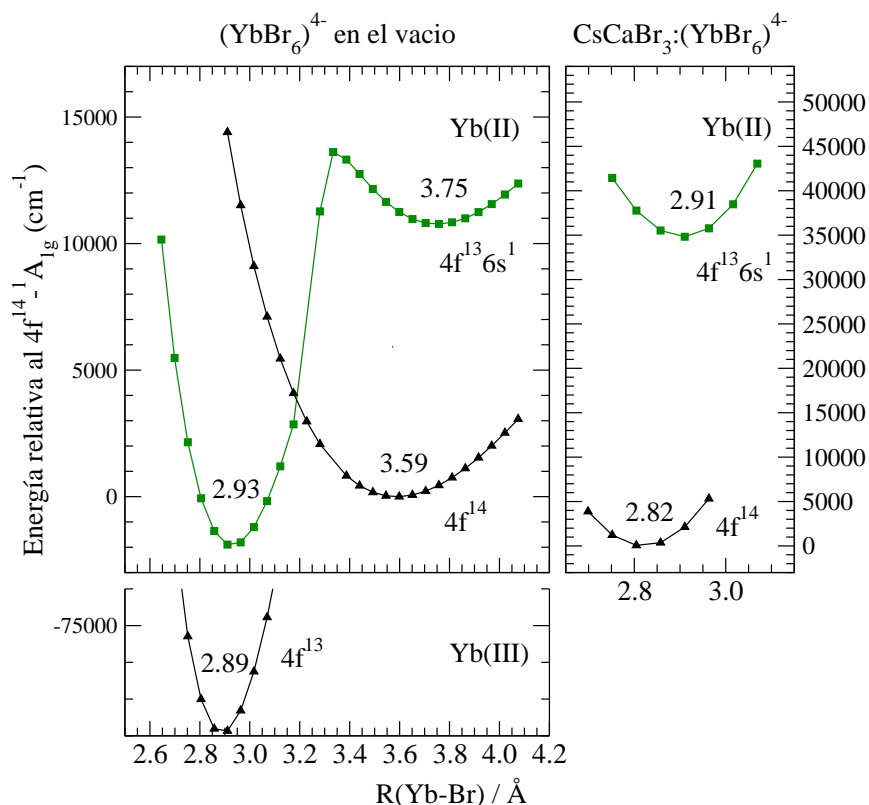


Figura 9.1: Superficies de energía potencial del estado fundamental $4f^{14}-^1A_{1g}$ y el estado excitado $4f^{13}6s^1-^3A_{2u}$ del cluster (YbBr₆)⁴⁻ en el vacío (arriba-izquierda), embebido en el cristal CsCaBr₃ (derecha) y el estado fundamental del cluster (YbBr₆)³⁻ $4f^{13}-^2T_{1u}$ en el vacío (abajo-izquierda). Todas ellas calculadas a nivel CASSCF. Nótese las diferentes escalas para la distancia Yb-Br y para las energías en la gráfica de la derecha.

Estos resultados indican que el estado de oxidación II del Yb no es estable cuando está hexacoordinado con bromuros en fase gas y que los estados $4f^{13}6s^1$ pueden llevar a una ionización completa en fase gaseosa. Para confirmar estos hechos, hemos aumentado la base del cluster (YbBr₆)⁴⁻ descrita en la Sección 9.3 (que incluía funciones de base

únicamente en los átomos de Br e Yb) para permitir una mayor deslocalización de la función de onda si fuera necesario. Hemos investigado dos tipos diferentes de bases:

- Hemos añadido una función extra de tipo s y otra de tipo p , escogidas arbitrariamente, como aquellas que corresponden a los orbitales atómicos $3s$ y $3p$ de los átomos de Ca que rodean al cluster en el cristal. Estas funciones de base han sido situadas en las posiciones de los Ca (en la dirección del enlace Yb-Br) sin cambiar el número de electrones del cluster ni incluir el potencial de *embedding* del Ca. La energía de enlace del excitón atrapado de Yb se ve incrementada en 20 cm^{-1} , lo que nos indica que la carga no se expande en la dirección de los enlaces Yb-Br.
- Hemos incluido una función del tipo s , tomada arbitrariamente, como la que representa el orbital desocupado $6s$ de los átomos de Cs colindantes. Estas funciones las colocamos en las posiciones de los Cs sin alterar el número de electrones del cluster ni incluir el potencial de *embedding* del Cs. En este caso, la energía del estado $4f^{13}6s^1-^3A_{2u}$, a la distancia de 2.93 Å y con respecto al estado fundamental ($R_e = 3.59 \text{ Å}$), varía de -1900 cm^{-1} (sin incluir la función extra) a -2600 cm^{-1} (con la nueva función). Cuando la función $6s$ del átomo de Cs es descontraida a 2 y 6 funciones del tipo s , liberando las funciones gaussianas más difusas de la expansión de orbitales atómicos, la diferencia de energía es de 23500 y 31700 cm^{-1} respectivamente (Nota: los efectos del incremento de la base con estas funciones de tipo s sobre el estado fundamental son despreciables). Al mismo tiempo, los orbitales moleculares naturales del tipo s se encuentran muy deslocalizados y difieren bastante del orbital molecular del Yb con carácter $6s$.

Este experimento numérico describe el proceso de ionización del cluster $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ en $(\text{YbBr}_6)^{3-}$ más un electrón en el marco de un conjunto de base local y muestra que la pérdida de la carga de los estado $4f^{13}6s^1$ ocurre a través de las direcciones (111).

El desbordamiento de la carga observado para el estado $4f^{13}6s^1-^3A_{2u}$, que en última instancia lleva a la ionización, es evitado cuando usamos los potenciales de *embedding* del cristal. En los cálculos de $\text{CsCaBr}_3:(\text{YbBr}_6)^{4-}$, para un cluster embebido en la red, vemos que la densidad electrónica del orbital $6s$ se localiza en el interior de la caja de ligandos (ver Figura 9.2, d). Sin embargo esta localización forzada por los efectos del entorno (*embedding*) incrementa la repulsión electrónica en la caja Br_6 , aumentando la energía de los estados $4f^{13}6s^1$ considerablemente; el resultado es una gran desestabilización comparada con los valores del ion libre, como comentamos anteriormente.

A pesar de que este capítulo está centrado en el estudio de la desestabilización de los estado $4f^{13}6s^1$ en el cristal CsCaBr_3 , los resultados obtenidos están relacionados con un comportamiento más general, el de los estados $f^{N-1}s^1$ de las impurezas de lantánidos y actínidos, con diferentes estados de oxidación y en diversas coordinaciones de haluros en cristales, como estados localizados o excitones de impurezas atrapadas. Aunque se necesitarían más evidencias experimentales, podemos construir un modelo simple que recoja las interacciones que nos llevan a este tipo de estructura electrónica. Dicho modelo no sustituye a los cálculos teóricos *ab initio* pero nos permite resumir la esencia de los resultados en términos sencillos. Así, cuando un electrón $4f$ ($5f$) es excitado hasta un

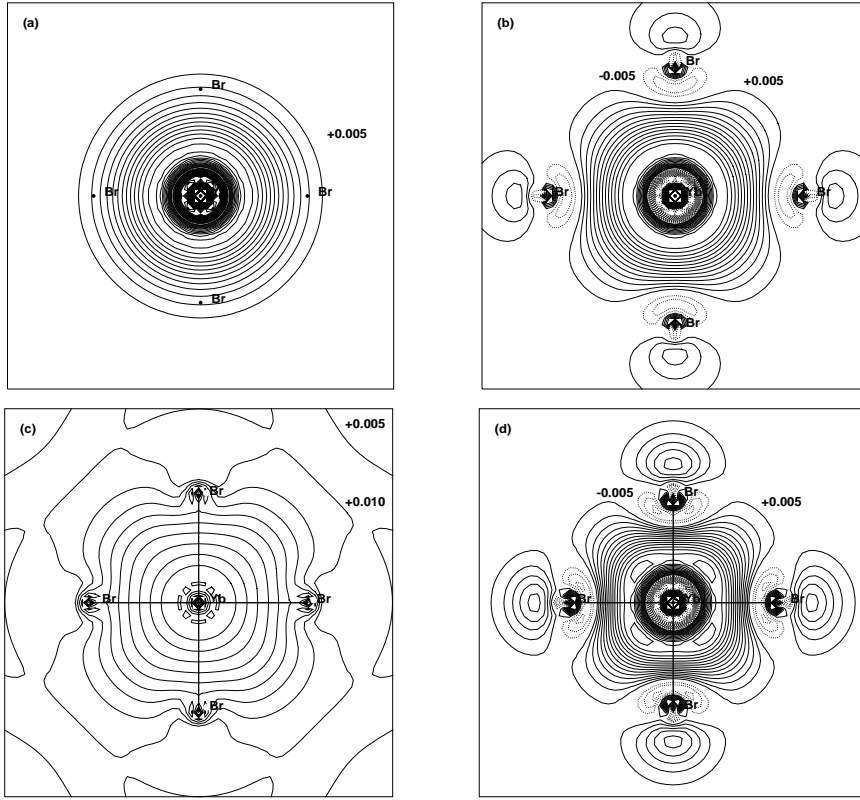


Figura 9.2: (a): orbital natural atómico del estado excitado $4f^{13}6s^1-^3F_u$ del ion Yb^{2+} en fase gas. Etiquetas de Br han sido situadas en las que aparecen en la figura (c). (b): orbital natural molecular de carácter $6s$ del estado $4f^{13}6s^1-^3A_{2u}$ en el cluster $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ en el vacío, calculado a la distancia $R(\text{Yb}-\text{Br}) = 3.75 \text{ \AA}$. Representamos el plano ecuatorial del octaedro YbBr_6 . (c): igual que en (b), para la distancia $R(\text{Yb}-\text{Br}) = 2.93 \text{ \AA}$. (d): igual que en (b), para el cluster $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ embebido en el cristal CsCaBr_3 y a la distancia $R(\text{Yb}-\text{Br}) = 2.91 \text{ \AA}$.

orbital mucho más difuso $6s$ ($7s$), el cual tiene un gran solapamiento con la densidad electrónica de la caja de ligandos, la fuerte repulsión electrón-electrón existente entre el electrón $6s$ ($7s$) y los ligandos provoca un desbordamiento de la carga fuera del cluster. Esto produce un acortamiento de la distancia de enlace considerable, que a su vez, lleva a la formación de un excitón atrapado por la impureza.¹⁴² Por tanto, el tamaño de la caja repulsiva de ligandos, en comparación con la extensión del orbital atómico difuso de la impureza, parece ser el causante del desbordamiento de la carga (cuando la caja es pequeña) y de la formación de un estado excitónico. Por el contrario, cuando la caja es suficientemente grande, se forma un estado localizado de muy alta energía cuya densidad está confinada dentro del volumen del cluster. Esto explica porqué en cristales del tipo $\text{CsGeF}_6:\text{U}^{4+}$,¹⁴² los estados $5f7s^1$ son excitones atrapados por impurezas y se encuentran entre los conjuntos de configuraciones $5f^16d(t_{2g})^1$ y $5f^16d(e_g)^1$, mientras que en cristales como $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$,¹¹⁵ $\text{CsNaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ (tesis fernando) y $\text{CsCaBr}_3:\text{Yb}^{2+}$ (presente trabajo) con cajas de hexafluoruro y hexabromuro, más grandes que las de hexafluoruro, los estados $5f^17s^1$, $5f^27s^1$ y $4f^{13}6s^1$ aparecen a más altas energías y su estructura electrónica no muestra las características de un excitón de impureza atrapado (densidad electrónica

deslocalizada y distancia de enlace impureza-ligando cercanas a las del defecto ionizado).

En este capítulo, hemos analizado el problema desde un punto de vista diferente incluyendo cálculos en el vacío, lo que nos ha permitido separar los efectos de los ligandos de los efectos de los iones del cristal. Hemos visto que los estados $4f^{13}6s^1$ del $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ llevan a la ionización en fase gas, a través de un desbordamiento de la carga fuera de la caja formada por los ligandos. Dicho desbordamiento es prevenido en el cristal por las interacciones de *embedding* con el entorno, lo que en último término explica la relativamente alta energía a la que se encuentran dichos estados.

9.6. Conclusiones

- Hemos encontrado grandes efectos del cristal en los estados excitados $4f^{13}6s^1$ del Yb²⁺ dopado en CsCaBr₃, que están originados por los iones situados más allá de la primera esfera de coordinación y que incrementan las transiciones $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}6s^1$ en unos 20000 cm⁻¹ respecto a los valores en fase gas. Como consecuencia, estos estados, que se encuentran entre los más bajos en energía en el Yb²⁺, ven incrementada su energía hasta alcanzar la banda de conducción del cristal.
- Se han llevado a cabo cálculos químico-cuánticos *ab initio* en el ion libre, en el cluster (YbBr₆)⁴⁻ en el vacío y embebido en el cristal CsCaBr₃ con objeto de averiguar la naturaleza de la fuerte desestabilización, la cual no es causada ni por la correlación dinámica ni por los efectos de espín-órbita. Los resultados del cluster en el vacío muestran que los estados $4f^{13}6s^1$ presentan una disminución de la energía y una deslocalización de la densidad electrónica a distancias cortas, lo que conduce a la formación de un excitón atrapado por Yb. Este estado excitónico lleva a la completa ionización del cluster (YbBr₆)⁴⁻ tan pronto como expandimos la base y permitimos mayor deslocalización de la función de onda.
- El desbordamiento de la carga fuera de los límites del cluster es evitado por las interacciones de *embedding* con los iones del cristal situados fuera de la caja de ligandos Br₆ y se restituye la localización de la densidad electrónica 6s. Esta localización forzada por los efectos del entorno cristalino incrementa la repulsión electrónica con los ligandos aumentando considerablemente la energía de los estados $4f^{13}6s^1$.

9.7. Conclusions

- Very large embedding effects on the $4f^{13}6s^1$ excited states of Yb^{2+} are found in Yb^{2+} -doped CsCaBr_3 , which are originated beyond its first coordination shell and increase the $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}6s^1$ electronic transitions by some 20000 cm^{-1} with respect to their gas phase values. As a consequence, these states, which are found among the lowest lying states of Yb^{2+} in gas phase, are pushed up in energy to the conduction band of the host.
- *Ab initio* quantum chemical calculations have been done in the free ion, in the $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ cluster *in vacuo*, and in the $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ defect cluster embedded in the CsCaBr_3 host to reveal the nature of the strong destabilization, which is not due to dynamic electron correlation nor to spin-orbit effects. The results of the $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ cluster *in vacuo* reveal that the $4f^{13}6s^1$ states undergo a sudden energy and electron density change at short Br–Yb distances, which results in the formation of an Yb-trapped exciton which evolves to full ionization of the $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ cluster as the molecular basis set used is enlarged to allow for delocalization.
- The charge spill is reversed by the embedding interactions with the host ions located beyond the YbBr_6 moiety and localization of the $6s$ electronic density inside the Br_6 cage is restored. The localization enforced by the embedding interactions increases the electron repulsion within the Br_6 cage and the energy of the $4f^{13}6s^1$ states is strongly risen.

9.8. *Energy shift of $4f^{13}6s^1$ excited states of Yb^{2+} from gas phase to the CsCaBr_3 solid*

- Energy shift of $4f^{13}6s^1$ excited states of Yb^{2+} from gas phase to the CsCaBr_3 solid
G. Sánchez-Sanz, L. Seijo and Z. Barandiarán
Spectrosc. Lett. in press.

Energy shift of the $4f^{13}6s^1$ excited states of Yb^{2+} from gas phase to the CsCaBr_3 solid.

Goar Sánchez-Sanz,¹ Luis Seijo,^{1,2} and Zoila Barandiarán^{1,2,*}

¹ Departamento de Química, C-XIV, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

² Instituto Universitario de Ciencia de Materiales Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

* Corresponding author: zoila.barandiaran@uam.es

Spectrosc. Lett., accepted.

Abstract

Ab initio calculations on Yb^{2+} -doped CsCaBr_3 show a large increase (20000 cm^{-1}) of the $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}6s^1$ transitions from gas phase to CsCaBr_3 , due to large embedding effects originated beyond the first bromide coordination shell. The $4f^{13}6s^1$ states of $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ *in vacuo* undergo a sudden energy and electron density change at short Br-Yb distances resulting in the formation of an Yb-trapped exciton which evolves to full ionization, making Yb(II) unstable in hexabromide coordination in gas phase. Embedding in CsCaBr_3 localizes the 6s electron inside the Br_6 cage, which increases the 6s- Br_6 repulsion and rises the energy of the $4f^{13}6s^1$ states.

1 Introduction

The emission spectrum of doubly ionized Ytterbium in gas phase was measured by Bryant already in the early sixties. [1] All 41 energy levels, 28 odd and 13 even, belonging to the $4f^{14}$, $4f^{13}5d^1$, $4f^{13}6s^1$, $4f^{13}6p^1$, and $4f^{13}7s^1$ configurations were experimentally determined and assigned to the appropriate quantum numbers. The second and third excited energy levels, lying at 34656.13 and 34990.66 cm^{-1} , were found to be the $J = 4$ and 3 levels of the $4f^{13}[7/2(^2F)]6s^1[1/2(^2S)]$ configuration [$4f^{13}(7/2)6s^1$, from now on]; the other two $4f^{13}6s^1$ levels (the 13th and 14th in the emission spectrum), were found some 10300 cm^{-1} above (at 44853.59 and 45207.64 cm^{-1}), and were assigned to the $J = 2$ and 3 levels of the $4f^{13}[5/2(^2F)]6s^1[1/2(^2S)]$ configuration [$4f^{13}(5/2)6s^1$, from now on].

A number of experimental reports on the spectroscopy of Yb^{2+} -doped crystals have appeared since the pioneering work of McClure and collaborators [2, 3] (see Ref. 4 for a review; for an overview on recent works see Ref. 5), however, the $4f^{13}6s^1$ states have not received much attention, in general, in spite of the fact that they lie comparatively so low in the free ion. In particular, simple and useful models like that of Judd and Morrison [6, 7, 8] to describe the energy shifts of the $4f^{N-1}5d^1$ states from gas phase to the solid are lacking for the $4f^{N-1}6s^1$ states. The only exception to this we are aware of is found in Ref. 5, where two crystal levels of Yb^{2+} doped in SrCl_2 , lying at 35028 and 45794 cm^{-1} , were assigned to the $4f^{13}6s^1$ configuration, assuming that very small

energy shifts and splittings should be expected from the free ion to the host crystal.

On the other hand, *ab initio* quantum chemical calculations have shown that the $4f^{13}6s^1$ states are very strongly destabilized when Yb^{2+} is doped in CsCaBr_3 crystals. [9] Whereas they are found at comparable energies as described above in the free ion calculations, as we show here, which means that the lowest $4f^{13}(7/2)6s^1$ $J = 4, 3$ levels are the second and third excited levels in the calculated spectrum, they appear above 54000 cm^{-1} in the crystal, higher in energy than the $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})^1$, $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})^1$, and $4f^{13}(7/2)5d(eg)^1$ manifolds, and overlapping the $4f^{13}(5/2)5d(e_g)^1$ manifold. [9] Neither dynamic electron correlation nor spin-orbit effects are responsible for the large, positive energy shift, given that their effects are comparable in gas phase and in the CsCaBr_3 solid. Therefore, basic bonding interactions (excluding electron correlation) with the bromine ligands and with the rest of the embedding host determine the evolution of the $6s$ electron density and energy from gas phase to the solid. The analysis of these interactions is the subject of this paper. The ultimate goal is to build a simple model which shows the factors that determine the energy shifts of the $4f^{13}6s^1$ states from gas phase to the solids. This matter is related to the ability of the diffuse states of f -element ions to behave, alternatively, as localized states or as impurity trapped excitons in ionic solids.

2 Details of the calculations

Given the open-shell nature of the electronic states of Yb^{2+} , the wave functions and energies of the ground and excited states of the free ion and the $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ and $(\text{YbBr}_6)^{3-}$ octahedral clusters *in vacuo* are calculated using a multiconfigurational mean-field approximation method (the complete active space self-consistent-field method, CASSCF; [10] see details below). Both the coefficients of the configurational expansion and the coefficients of the basis set used to expand the molecular orbitals are simultaneously and variationally optimized in the CASSCF calculations. At this level of theory, static correlation and scalar relativistic effects (mass-velocity and Darwin) are included, but dynamic electron correlation and spin-orbit coupling is excluded. The CASSCF wave functions are suitable references for ulterior second order multiconfigurational perturbation method calculations when the goal is to retrieve the dynamic electron correlation corrections which would be attained at the full configuration interaction (CI) level. This type of correlated calculations have been done here for the free ion and the method chosen is the so called multi-state complete active space second order perturbation method, MS-CASPT2 [11, 12, 13, 14] This level of theory also includes static relativistic effects. The effects of spin-orbit coupling are added through double-group spin-orbit configuration interaction (SO-CI) calculations. The configurational space is small (see below) but the electron correlation retrieved at the MS-CASPT2 level is transferred to this space by the so-called spin-free-state-shifting operator, which ensures that the spectrum

of the small CI space coincides with the MS-CASPT2 spectrum in the absence of spin-orbit terms.

All the methods used here have been described elsewhere; more details can be found in Ref. 9. The configurational space of the CASSCF calculations is that resulting from distributing the 14 open-shell electrons in the 13 active molecular orbitals with main character Yb $4f$, $5d$, $6s$. Spin ($S = 0, 1$) and spatial symmetry (O_h , but D_{2h} is actually used in the calculations) are the only restrictions imposed and the expansions include some 10^5 configurations among which all states of the $4f^{13}5d^1$ and $4f^{13}6s^1$ configurations appear. The CAS has been reduced to the $4f$ dominant orbitals for the calculation of the ground states.

Relativistic core *ab initio* model potentials (AIMP) have been used to represent the [Kr] core of Yb [15] and the [Ar, $3d$] core of Br; [16] the corresponding valence basis sets have been used contracted as Yb [$6s\ 5p\ 6d\ 4f\ 1g$] and Br [$3s\ 5p\ 2d$]. Basis functions have also been added outside the cluster in some of the cluster *in vacuo* calculations in order to allow for delocalization of the wave functions, as specified below in Section 3.2. Dynamic electron correlation has been taken into account only in the free ion by multi-state second-order perturbation theory calculations (MS-CASPT2); [11, 12, 13, 14] the 32 valence electrons of Yb were correlated. The program MOLCAS has been used for these calculations. [17] Spin-orbit coupling has been included in the free ion calculations using the full Wood-Boring AIMP Hamiltonian; [18, 19] the spin-orbit coupling operator has been scaled by a factor of 0.9, as proposed in Ref. 20; double-group spin-orbit configuration-interaction (SO-CI) calculations were done using the spin-free-state-shifting

(sfss) operator [21] to transport the dynamic electron correlation effects retrieved at the MS-CASPT2 level. The $4f^{13}5d^1$ and $4f^{13}6s^1$ multireference plus all single excitations from the $4f$, $5d$, and $6s$ molecular orbitals to the virtual orbitals defined the SO-CI space. The calculations have been done using the EPCISO program [22]. All AIMP data and valence basis sets can be found in Ref. 23.

3 Results and discussion

3.1 Energy shifts of the $4f^{13}6s^1$ excited states of Yb^{2+} from gas phase to the CsCaBr_3 solid.

The calculated $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}6s^1$ transition energies of Yb^{2+} in gas phase are shown in Table 1. The results of three different calculations of increasing accuracy are presented. All results include dynamic correlation of the 32 valence electrons, except the CASSCF ones. Spin-orbit coupling is included only in the SO-CI calculations.

The comparison of the CASSCF and MS-CASPT2 results show that dynamic electron correlation increases the transition energies significantly (*ca.* 32000 cm^{-1}) due to the fact that the $4f$ - $6s$ electron pairs of the excited states are further apart than the replaced, tight $4f$ - $4f$ electron pairs of the ground state, and, hence, the stabilization of electron correlation corrections is much larger for the latter. Spin-orbit coupling results in four levels corresponding to the coupling of the $4f^{13}$ $J = 7/2$ and $5/2$ sub-shell with the $6s$ $J = 1/2$ electron; their energies deviate from the experimental values by some 2300 cm^{-1} (Table 1). The main effect of spin-orbit is the energy gap between the $4f^{13}(7/2)6s^1$ and $4f^{13}(5/2)6s^1$ states, which is about 10400 cm^{-1} , in agreement with experiment (Table 1).

The large increase provoked by dynamic correlation and the splitting due to spin-orbit coupling we have just mentioned (32000 cm^{-1} and 10400 cm^{-1} , respectively) are very similar to those found in the calculation of the $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}6s^1$ transition energies in the CsCaBr_3 host [9] (26300 cm^{-1} and 10500 cm^{-1} , respectively). However, the $4f^{13}6s^1$ crystal levels appear much higher in energy. The $4f^{13}(7/2)6s^1$ crystal states are found between 54000 and 59000 cm^{-1} , overlapping and interacting with the $4f^{13}(5/2)5d(e_g)^1$ manifold and the $4f^{13}(5/2)6s^1$ crystal states lie between 66900 and 67500 cm^{-1} .

Therefore, it is possible to conclude that (i) the $4f^{13}6s^1$ states of Yb^{2+} are strongly destabilized from gas phase to the CsCaBr_3 crystal by about 20000 cm^{-1} , (ii) dynamic electron correlation and spin-orbit coupling are not responsible for the large and positive energy shifts.

In effect, the strong destabilization of the $4f^{13}6s^1$ states can already be observed comparing the free ion and the embedded cluster CASSCF results, as we show below. Therefore, the interactions leading to the transition energy shifts are included at this level of theory, which can be used for their analysis.

3.2 Analysis of the energy shifts.

As we have commented, whereas the $4f^{13}6s^1 \ ^3F_u$ and 1F_u states appear at about 8600 and 9300 cm^{-1} (Table 1) and are the second and third excited states of the free ion, the corresponding $4f^{13}6s^1 \ T_{1u}$, T_{2u} , and A_{2u} states with spin multiplicities $2S+1 = 3$ and 1 are obtained from 34800 to 35900 cm^{-1} , above all the $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ and $4f^{13}5d(e_g)^1$

states of the $\text{CsCaBr}_3:\text{Yb}^{2+}$ crystal (Ref. 9), when the calculations are done at the CASSCF level.

Consistent with the embedded cluster model used in Ref. 9, it is reasonable to follow the evolution of the CASSCF energy and electronic density of the excited states from gas phase to the host crystal comparing the results of: (a) the free ion, (b) the $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ cluster *in vacuo*, and (c) the $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ cluster embedded in the CsCaBr_3 host. In this way, the effects of the Br ligands and the effects of the embedding host can be observed separately.

The CASSCF results of the free ion have been commented above (Table 1). We present the calculated CASSCF energy curves for the $4f^{14}--^1A_{1g}$ ground state and the (representative) $4f^{13}6s^1--^3A_{2u}$ excited state of the $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ cluster *in vacuo* on the left, upper graph of Fig. 1. The CASSCF energy curves of the same states of the $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ cluster embedded in CsCaBr_3 (Ref. 9) are plotted on the right of Fig. 1 (note the different energy and distance scales). In Fig. 2, we can follow the evolution of the $6s$ electron density from the free ion (plot a) to the cluster *in vacuo* at long (plot b) and short (plot c) Yb--Br distances, and to the embedded cluster (plot d).

The ground state of the $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ cluster *in vacuo* shows a very shallow minimum at a very long Yb--Br distance, 3.59 Å, which indicates the weak binding ability of Yb(II) *in vacuo*. The more diffuse electron density of the $6s$ atomic orbital can be retained within the Br_6 cage (Fig. 2, b) only at long Yb--Br distances and a minimum is observed at 3.75 Å, 0.16 Å away from the ground state minimum. The transition energy,

10800 cm⁻¹, is not far from that of the free ion (cf. Table 1). As the calculations cover lower Yb--Br distances, a sudden change is observed in the $4f^{13}6s^1 \rightarrow {}^3A_{2u}$ excited state energy and wave function around 3.3 Å which results in a new minimum at 2.93 Å and -1900 cm⁻¹ with respect to the $4f^{14} \rightarrow {}^1A_{1g}$ state. The plot of the 6s molecular natural orbital (Fig. 2, c) shows a significant charge spill outside the Br₆ cage, which indicates that Yb can no longer keep the excited electron localized. The binding observed corresponds to the formation of an Yb-trapped exciton [24, 25] that consists of a hole in the 4f shell and an excited electron, which, although still bound to the Yb atom, shows a significant delocalization beyond the (YbBr₆)⁴⁻ cluster boundaries. The charge spill results in a decrease of the electron repulsion with the Br₆ cage and the energy drops some 12700 cm⁻¹ from the long distance minimum. At the same time, the bond distance becomes very close to that of a trivalent Yb cluster, as it can be observed in the left, lower graph of Fig. 1, where we have plotted the potential energy curve of the $4f^{13} \rightarrow {}^3T_{1u}$ ground state of (YbBr₆)³⁻ *in vacuo*. This result indicates that the divalent oxidation state of Yb is not stable in hexabromide coordination in gas phase and that the $4f^{13}6s^1$ states could lead to complete ionization in gas phase. In order to confirm this, we enlarged the (YbBr₆)⁴⁻ cluster basis set used from that described in the previous Section (which includes basis functions of the Yb and Br atoms only) to allow for further delocalization of the wave functions, if needed. We tried two different types of basis set extensions. First, we added one s-type and one p-type functions arbitrarily taken to be the 3s and 3p atomic orbitals of the Ca atoms surrounding the cluster in the crystal; these functions

have been located at the Ca sites without changing the number of electrons in the cluster nor including the Ca embedding potential. The binding energy of the Yb-trapped exciton increased only 20 cm^{-1} in this case, which indicates that the charge leak does not occur through the bonding directions where the Br ligands are located. Second, we added one s -type function arbitrarily taken to be the unoccupied $6s$ atomic orbital of the Cs atoms surrounding the cluster in the crystal; these functions were located at the Cs sites and neither the number of electrons in the cluster was changed nor the Cs embedding potential was used. In this case, the energy of the $4f^{13}6s^1 \text{ } ^3A_{2u}$ state (at 2.93 \AA) relative to that of the ground state $4f^{14} \text{ } ^1A_{1g}$ (at 3.59 \AA) changed from -1900 cm^{-1} (without the new s -type function) to -2600 cm^{-1} (with the new s -type function). When the Cs $6s$ atomic function was splitted leading to 2 and 6 s -type functions, respectively, by releasing, as usual, the more diffuse Gaussian primitives of the atomic orbital expansion, the energy difference became -23500 and -31700 cm^{-1} , respectively (it should be noted that the basis set effects on the energy of the local $4f^{14} \text{ } ^1A_{1g}$ ground state were negligible). At the same time, the molecular natural orbital of s -type became increasingly delocalized and different from a molecular orbital of Yb $6s$ character. This numerical experiment describes the ionization of the $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ cluster into a $(\text{YbBr}_6)^{3-}$ cluster plus a free electron within the framework of a local basis set and shows that the charge leak occurs through the $4f^{13}6s^1$ states and across the (111) directions; the latter illustrates again the repulsive effect of the Br ligands electronic densities.

The charge spill observed in the $4f^{13}6s^1 \text{ } ^3A_{2u}$ state, which ultimately leads to

ionization, is prevented when the host embedding potentials are used in the CsCaBr₃: (YbBr₆)⁴⁻ embedded cluster calculations and a 6 *s* electronic density, basically localized inside the Br₆ cage, is restored (see Fig. 2, d). The localization enforced by the embedding increases the electron repulsion within the Br₆ cage and the energy of the 4 *f*¹³ 6 *s*¹ state is strongly risen, this resulting in the large destabilization compared to the free ion value, commented above (see Fig. 1, right).

Although we focus here on the question of why the 4 *f*¹³ 6 *s*¹ states are destabilized in the crystal, these results are connected with a more general matter pertaining to the behavior of *f*^{*N*-1} *s*¹ states of lanthanide and actinide impurities (in different oxidation states and halide coordinations in crystals) as localized states or as impurity-trapped excitons. Although more evidences should be accumulated, a simple model of the interactions leading to either type of electronic structure is being envisaged. The model cannot substitute the *ab initio* theoretical methods, but it serves to transmit the essence of their results in simple terms. So, when one 4 *f* (5 *f*) electron is excited to the much more diffuse 6 *s* (7 *s*) orbital, which strongly overlaps the electronic density of the ligands cage, strong electron-electron repulsions appear between the 6 *s* (7 *s*) electron and the ligands that provoke a significant charge spill outside the cluster volume, which allows for considerable bond length shrinkage, all of which leads to the formation of impurity-trapped exciton states. [25] Therefore, the size of the repulsive ligands cage, relative to the extent of the diffuse atomic orbital of the impurity, seems to be a driving force for charge spill (small repulsive cage) and formation of an excitonic state or, on the contrary,

for the formation of a very high energy local state (large repulsive cage) whose electron density may still stay within the cluster volume. This explains why in crystals like $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ (Ref. 25) the $5f^17s^1$ excited states are impurity-trapped excitons lying between the $5f^16d(t_{2g})^1$ and $5f^16d(e_g)^1$ manifolds, whereas in $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$ (Ref. 20), $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ (Ref. 26), and $\text{CsCaBr}_3:\text{Yb}^{2+}$ (as we show here) with larger hexachloride and hexabromide cages, the $5f^17s^1$, $5f^27s^1$, and $4f^{13}6s^1$ excited states appear at higher energies and their electronic structure does not show impurity-trapped exciton characteristics (delocalized electron density and impurity--ligand bond lengths close to the ionized defect). Here, we have analyzed the matter with a new perspective by including the cluster *in vacuo* calculations, which allows to separate the effects of the ligands cage from the effects of the host ions beyond it. We have seen that the $4f^{13}6s^1$ states of $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ lead to ionization in gas phase and that this charge leak is prevented in the CsCaBr_3 solid by the embedding interactions with the host, which, in turn, explains their relatively high energy. Further work on Yb^{2+} -doped crystals in other coordinations and with different ligands (SrCl_2 and SrF_2), in progress in our laboratory, should reveal whether the localization enforced by the host embedding leads to well localized high-energy $f^{N-1}s^1$ states or to not so localized lower lying impurity-trapped excitons. The role of the $4f^{13}6s^1$ states in the absorption spectrum of $\text{CsCaBr}_3:\text{Yb}^{2+}$ crystal has been discussed in detail in Ref. 9.

4 CONCLUSIONS

Very large embedding effects on the $4f^{13}6s^1$ excited states of Yb^{2+} are found in Yb^{2+} -doped CsCaBr_3 , which are originated beyond its first coordination shell and increase the $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}6s^1$ electronic transitions by some 20000 cm^{-1} with respect to their gas phase values. As a consequence, these states, which are found among the lowest lying states of Yb^{2+} in gas phase, are pushed up in energy to the conduction band of the host. *Ab initio* quantum chemical calculations have been done in the free ion, in the $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ cluster *in vacuo*, and in the $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ defect cluster embedded in the CsCaBr_3 host to reveal the nature of the strong destabilization, which is not due to dynamic electron correlation nor to spin-orbit effects. The results of the $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ cluster *in vacuo* reveal that the $4f^{13}6s^1$ states undergo a sudden energy and electron density change at short Br--Yb distances, which results in the formation of an Yb-trapped exciton which evolves to full ionization of the $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ cluster as the molecular basis set used is enlarged to allow for delocalization. The charge spill is reversed by the embedding interactions with the host ions located beyond the YbBr_6 moiety and localization of the $6s$ electronic density inside the Br_6 cage is restored. The localization enforced by the embedding interactions increases the electron repulsion within the Br_6 cage and the energy of the $4f^{13}6s^1$ states is strongly risen.

5 ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported in part by Ministerio de Ciencia e Innovación, Spain, under contracts CTQ2005-08550 and MAT2008-05379. G.S-S. acknowledges an FPI fellowship from Ministerio de Ciencia e Innovación, Spain.

References

- [1] B. W. Bryant, J. Opt. Soc. Amer., 1965, 55, 771.
- [2] D. S. McClure and Z. Kiss, J. Chem. Phys., 1963, 39, 3251.
- [3] T. S. Piper, J. P. Brown, and D. S. McClure, J. Chem. Phys., 1967, 46, 1353.
- [4] J. Rubio, J. Phys. Chem. Solids, 1991, 52, 101.
- [5] Z. Pan, C. Duan, and P. A. Tanner, Phys. Rev. B, 2008, 77, 085114.
- [6] B. R. Judd, Phys. Rev. Lett., 1977, 39, 242.
- [7] C. A. Morrison, J. Chem. Phys., 1980, 72, 1001.
- [8] M. Bettinelli and R. Moncorgé, J. Lumin., 2001, 92, 297.
- [9] G. Sánchez-Sanz, L. Seijo, and Z. Barandiarán, submitted.
- [10] B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn, Chem. Phys., 1980, 48, 157; P. E. M. Siegbahn, A. Heiberg, J. Almlöf, and B. O. Roos, J. Chem. Phys., 1981, 74, 2384; P. Siegbahn, A. Heiberg, B. Roos, and B. Levy, Phys. Scr., 1980, 21, 323.
- [11] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, J. Phys. Chem., 1990, 94, 5483.
- [12] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist and B. O. Roos, J. Chem. Phys., 1992, 96, 1218.
- [13] A. Zaitsevskii and J. P. Malrieu, Chem. Phys. Lett., 1995, 233, 597.

- [14] J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos and L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 288, 299.
- [15] L. Seijo, Z. Barandiarán, and B. Ordejón, *Mol. Phys.*, 2003, 101, 73.
- [16] Z. Barandiarán and L. Seijo, *Can. J. Chem.*, 1992, 70, 409.
- [17] G. Karlström, R. Lindh, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P. O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, and L. Seijo, *Comput. Mater. Sci.*, 2003, 28, 22.
- [18] L. Seijo, *J. Chem. Phys.*, 1995, 102, 8078.
- [19] L. Seijo and Z. Barandiarán, in J. Leszczyn'ski, editors, *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, World Scientific, Singapore, 1999, p. 55.
- [20] Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.*, 2003, 118, 7439.
- [21] R. Llusar, M. Casarrubios, Z. Barandiarán, and L. Seijo, *J. Chem. Phys.*, 1996, 105, 5321.
- [22] V. Vallet, L. Maron, C. Teichteil, and J.-P. Flament, *J. Chem. Phys.*, 2000, 113, 1391.
- [23] Detailed core and embedding AIMP data libraries in electronic format are available from the authors upon request or directly at the address <http://www.uam.es/quimica/aimp/Data/AIMPLibs.html>. See also Ref. 17
- [24] D. S. McClure and C. Pédrini, *Phys. Rev. B*, 1985, 32, 8465.
- [25] B. Ordejón, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.*, 2007, 126, 194712.
- [26] F. Ruipérez, *Estudios teóricos ab initio de impurezas en cristales iónicos: Estructura y espectroscopía de U^{3+} y otros iones de elementos f en las configuraciones f^N* ,

$f^{N-1}d^1$ y $f^{N-1}s^1$ en Cs_2NaYCl_6 , Ph. D. Thesis Dissertation, Universidad Autónoma de Madrid, 2007.

Table 1. Transition energies from the ground state, $4f^{14} \ ^1S_g \ J=0$, to the $4f^{13} 6s^1$ excited states of Yb^{2+} in gas phase calculated without and with spin-orbit coupling. All but the CASSCF results include dynamic correlation of the 32 valence electrons. See text for details. All numbers in cm^{-1} .

Without spin-orbit coupling					
		CASSCF	MS-CASPT2		
$4 f^{13} 6 s^1$	$^3 F_u$	8600	41200		
	$^1 F_u$	9300	42100		
With spin-orbit coupling					
	J	SO-CI		Experiment [Ref. 1]	
$4 f^{13} (7/2) 6 s^1$	4	36800	(100% $^3 F_u$)	34656.13	(100% $^3 F_u$)
	3	37300	(53% $^1 F_u$)	34990.66	(54% $^1 F_u$)
$4 f^{13} (5/2) 6 s^1$	2	47155	(100% $^3 F_u$)	44853.59	(100% $^3 F_u$)
	3	47619	(51% $^3 F_u$)	45207.64	(54% $^3 F_u$)

Figure captions

Figure 1. Potential energy curves of the $4f^{14} -- {}^1A_{1g}$ and $4f^{13}6s^1 -- {}^3A_{2u}$ states of the $(YbBr_6)^{4-}$ cluster *in vacuo* (up, left) and embedded in the $CsCaBr_3$ host (right), and of the $4f^{13} -- {}^2T_{1u}$ ground state of $(YbBr_6)^{3-}$ *in vacuo* (down, left). All energies have been calculated at the CASSCF level. The $CsCaBr_3$ AIMP embedding potential has been used when indicated. Note the different energy and Yb--Br distance scales in the graph on the right.

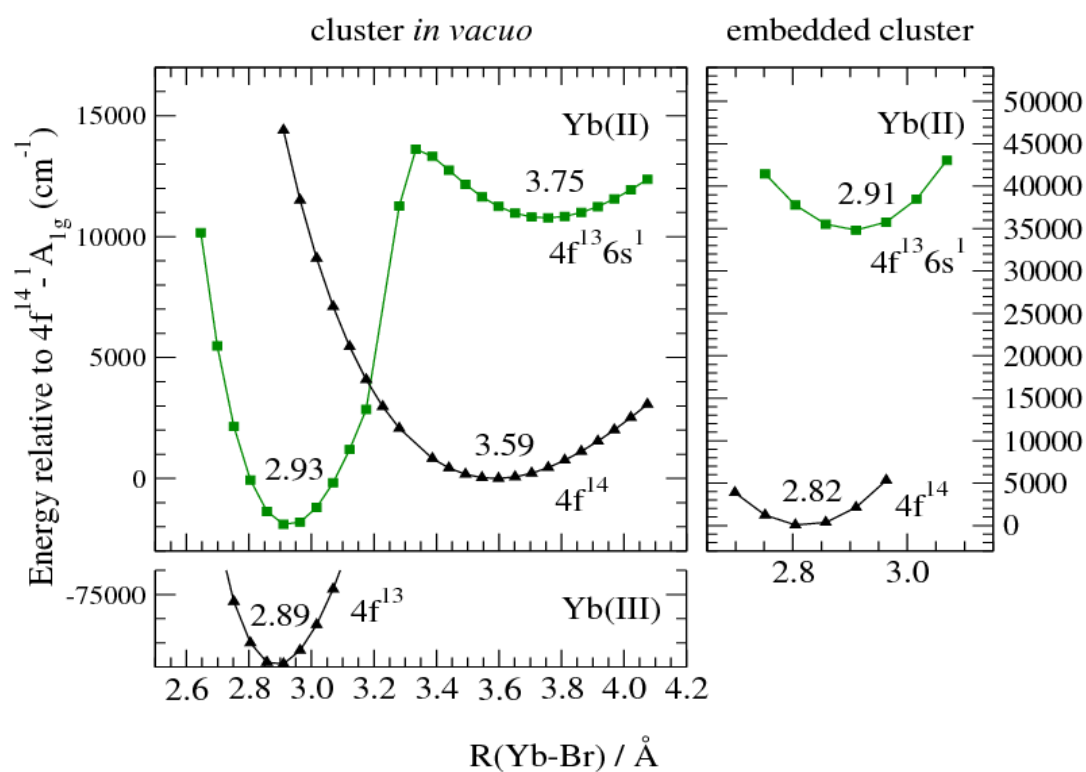
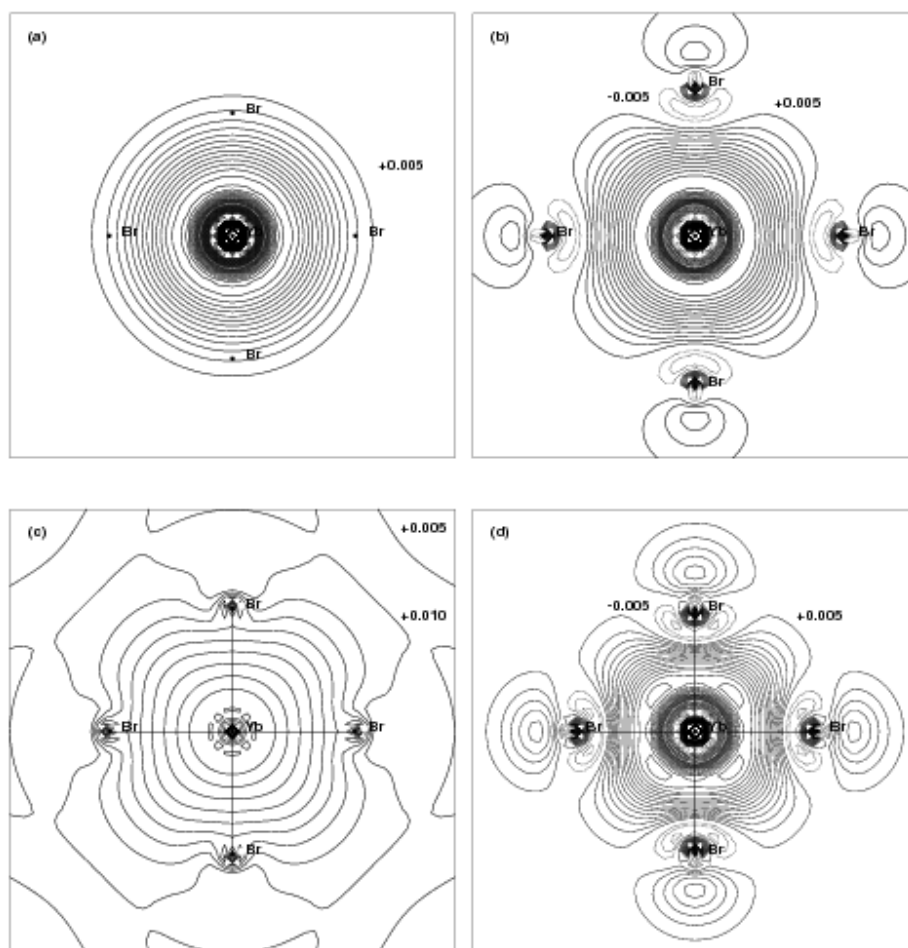


Figure 2. (a): $6s$ atomic natural orbital of the $4f^{13}6s^1 \rightarrow {}^3F_u$ excited state of Yb^{2+} ion in gas phase; Br labels have been plotted at the coordinates where they appear in plot (c). (b): molecular natural orbital of main character $6s$ in the $4f^{13}6s^1 \rightarrow {}^3A_{2u}$ state of the $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ cluster *in vacuo*, calculated at $R(\text{Yb--Br}) = 3.75 \text{ \AA}$, plotted in the equatorial plane of the YbBr_6 octahedron. (c): same as (b), for $R(\text{Yb--Br}) = 2.93 \text{ \AA}$. (d): same as (b), for the $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ cluster embedded in CsCaBr_3 and at $R(\text{Yb--Br}) = 2.91 \text{ \AA}$.



Capítulo 10

$\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$. Estados locales y excitones atrapados en la impureza

10.1. Introducción

El estudio de los niveles energéticos de la configuración $4f^{N-1}5d^1$ de lantánidos dopados en cristales se ha convertido en un línea de investigación prioritaria tanto en el campo científico como el tecnológico, debido a sus aplicaciones en iluminación,¹¹ láseres¹²⁰ y otros tipos de dispositivos de relevancia tecnológica. Se sabe que estos niveles se encuentran a mayor energía en la serie trivalente (Ln^{3+}) que en la serie divalente (Ln^{2+}). Esta es una de las razones por las que los lantánidos divalentes son interesantes y atractivos tanto a nivel teórico como experimental. Este atractivo se ve reflejado en el creciente número de trabajos dedicados al estudio de lantánidos divalentes dopados en matrices sólidas.

Normalmente, las propiedades espectroscópicas de estos materiales, como el Yb^{2+} dopado en SrCl_2 , fueron estudiadas por primera vez en los años sesenta y setenta,^{20,21,143} desde un punto de vista básico. Estos estudios fueron prácticamente ignorados hasta hace unos años,²³ cuando hubo un renovado interés, debido al avance de las técnicas experimentales, en la búsqueda de materiales nuevos y más eficientes para aplicaciones tecnológicas, frecuentemente relacionadas con la eficiencia energética y producción lumínica.^{17,144,145}

Este renovado esfuerzo demanda herramientas teóricas cuyo fiabilidad y precisión sea comparable a las capacidades de los métodos experimentales actuales y cuya habilidad para predecir y/o reproducir los resultados pueda ayudar y complementar la investigación experimental, a través de la construcción de modelos teóricos cada vez más precisos de las estructuras electrónicas.

En nuestro grupo, llevamos a cabo estudios químico cuánticos *ab initio* de la estructura electrónica de los estados excitados de Ln^{3+} y Ln^{2+} dopados en cristales, con la intención de generar interpretaciones no empíricas e imparciales de dichas estructuras de interés básico y aplicado. Esto conduce a la obtención de nuevos modelos que nos permiten estudiar estos estados excitados así como sus propiedades electrónicas y espectroscópicas.

Esto es particularmente oportuno dado que las interpretaciones teóricas en el marco de la teoría del campo cristalino (TCC) están muy limitadas por diversas razones. Por un lado, las configuraciones $4f^{N-1}5d^1$ dan lugar a un gran número de estados, que son muy sensibles al enlace químico, y en muy pocos casos, unos pocos estados, la estructura vibracional está completamente desentramada. Todo esto hace muy difícil la determinación de los parámetros del campo cristalino, lo cual, normalmente, ocasiona numerosas asignaciones sucesivas. Por otro lado, el dominio de la teoría del campo cristalino está básicamente confinado a la configuración $4f^N$ y, con mayores dificultades, a la configuración $4f^{N-1}5d^1$. Por tanto, las características espectrales asociadas con otras estructuras electrónicas, que la teoría no puede ni predecir ni calcular, se tratan recurriendo a sistemas relacionados (típicamente, iones libres) o son catalogadas como anómalas incluso cuando se encuentran habitualmente en los materiales. Esto indica hasta dónde la teoría ha confinado la forma de entender estas estructuras. El Yb^{2+} dopado en SrCl_2 y en SrF_2 son dos claros ejemplos de ello.

El espectro de absorción del $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$ fue medido a muy baja temperatura en los años sesenta e interpretado en el marco de la teoría del campo cristalino.²⁰ Este trabajo pionero fue capaz de detectar 12 picos debidos a transiciones $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$ y los autores señalaron la extensa interacción de configuraciones entre las $4f^{13}5d(e_g)^1$ y $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ del Yb^{2+} en esta red cúbica, tipo fluorita. Esta interacción era inducida por los efectos comparables del acoplamiento espín-órbita de la capa $4f^{13}$ y los efectos en la capa $5d$ del campo de los ligandos.²⁰

Un estudio posterior¹⁴³ mostró un comportamiento en la fotoluminiscencia muy complejo cuando este material era excitado con una radiación de ultravioleta cercano. Este comportamiento no fue totalmente entendido y se sugirió la posibilidad de que hubiera interacciones entre centros Yb^{2+} e Yb^{3+} . Poco después, el espectro de absorción fue investigado de nuevo,²¹ y se propuso una asignación drásticamente distinta con la teoría del campo cristalino, basada en un campo más fuerte y en la existencia de tres tipos diferentes de Yb^{2+} y pares $\text{Yb}^{2+}-\text{Yb}^{3+}$.

Recientemente, tanto el espectro de absorción como el de emisión del $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$, han sido investigados nuevamente tanto experimentalmente como con la teoría del campo cristalino.²³ Los picos de absorción observados por Piper *et al.*²⁰ fueron reasignados como resultado de nuevos cálculos de la TCC que incluían la participación de la configuración $4f^{13}6s^1$ y descartaba la existencia de varios centros Yb^{2+} sugeridos por Loh.²¹ La asignación de algunos de los picos a la configuración $4f^{13}6s^1$ fue realizada de tal modo que las energías concordaran con los estados $4f^{13}6s^1$ del ion libre.¹³³ Estos picos no fueron incluidos en el ajuste del campo cristalino ni en el cálculo de las transiciones $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$, lo que reducía la desviación cuadrática media. Pan *et al.*²³ presentan un estudio de los espectros de emisión a diferentes temperaturas concluyendo que parte de las bandas de emisión obtenidas por Witzke¹⁴³ no pertenecían al Yb^{2+} . Si tomamos en cuenta las distintas asignaciones realizadas en los trabajos anteriores y las discrepancias existentes entre ellas, podemos afirmar que la asignación de las bandas en los espectros de absorción y de emisión no puede considerarse resuelta.

El espectro de emisión del Yb^{2+} cambia drásticamente cuando el ion es dopado en la red isomorfa SrF_2 .^{141, 146} Consiste básicamente en dos bandas de emisión. Una que ocurre

en el rango del espectro correspondiente al azul y es entendida como la emisión desde el primer estado excitado $4f^{13}5d^1$ y que corresponde aproximadamente a la primera banda de absorción del material. La segunda se da en el rango del rojo y fue denominada como *anómala* cuando se observó por primera vez¹⁴¹ porque está desplazada en 2 eV desde la primera banda de absorción y es extremadamente ancha. Esta emisión aún se denomina como la emisión anómala del Yb^{2+} . Señales similares se han detectado en otros cristales dopados con lantánidos divalentes, en particular con Eu^{2+} .¹⁴⁷

Otras razones de porqué la banda en el rojo se denomina, y aún se sigue llamando, anómala es que está fuera del marco y del modelo que han sido creados para iones lantánidos en cristales usando la TCC. Esta teoría no puede describir la estructura electrónica de estos estados excitados. Sin embargo, McClure y colaboradores trascendieron este modelo y a partir de únicamente datos experimentales, describieron y previeron con asombrosa precisión las características de la estructura electrónica del estado excitado responsable de esta luminiscencia anómala.¹⁴¹ Denominaron a este estado un *excitón atrapado en una impureza* dado que - *consiste en un par electrón-hueco enlazado en el que el hueco está localizado en la impureza y el electrón se encuentra en sus alrededores en la red*-. También predijeron que la longitud de enlace Yb-F de este estado excitado debería de ser cercana a la correspondiente a una impureza oxidada Yb^{3+} .

Teniendo en cuenta esto surgen varias cuestiones: (i) La existencia, o no, de estos excitones atrapados en impurezas en la red SrCl_2 , y si existen, a qué energía se encuentran. (ii) Si los estados $4f^{13}6s^1$ del Yb^{2+} pueden o no mantener su energía atómica en el sólido SrCl_2 . (iii) Cómo pueden estos estados afectar a la configuración $4f^{13}5d^1$. (iv) Y por último, cuál es el papel que juegan todos estos estados en la interpretación de la espectroscopia del $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$. Estas cuestiones sólo pueden tratarse si se usan modelos teóricos capaces de generar tanto las estructuras electrónicas esperadas como las anómalas, al mismo tiempo, a partir únicamente de cálculos de primeros principios.

En este capítulo hemos calculado y analizado todas las estructuras electrónicas que se generan usando funciones de onda muy flexibles y términos del hamiltoniano muy precisos que representan las interacciones en el defecto y entre el defecto y el cristal en el material $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$ para contestar la primera de las cuestiones.

Presentamos las funciones de onda y las curvas de energía potencial de los estados excitados del Yb^{2+} hasta 65000 cm^{-1} . Sus análisis indican que los estados locales de la impureza $4f^{13}5d^1$ y $4f^{13}6s^1$ coexisten con los excitones atrapados en la impureza y que interaccionan fuertemente con ellos a través del acoplamiento espín-órbita, que extiende las características de estas estructuras electrónicas hasta energías que involucran la espectroscopia experimental de este material.

El análisis muestra que la estructura electrónica del $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$ es mucho más compleja de lo que cabría esperar hasta tal punto que solamente los estados más bajos y más altos en energía tienen un carácter configuracional dominante mientras que el resto exhiben o bien una gran anarmonicidad con una mezcla configuracional extensa debido a las fuertes interacciones, o bien superficies de energía potencial con doble mínimo que tienen estructuras electrónicas de diferente naturaleza debido a cruces evitados entre estados de la misma simetría.

La organización de este capítulo es del siguiente modo. En la siguiente sección presentamos los detalles computacionales. A continuación analizaremos las interacciones básicas de enlace a nivel CASSCF, llevando a cabo un estudio sistemático de los efectos de la ampliación de la base del cluster. Seguidamente, analizaremos los efectos de la correlación dinámica en las estructuras electrónicas, para continuar, en la siguiente sección, analizando los resultados obtenidos al incluir el acoplamiento espín-órbita. Para finalizar presentaremos las conclusiones del capítulo.

10.2. *Introduction*

The study of the energy levels of the $4f^{N-1}5d$ configuration of lanthanide doped in crystals has become a priority line of research both technological and scientific field due to their applications in solid state lighting,¹¹ lasers,¹²⁰ and other type of devices of technological significance. They are known to occur at much higher energies in the trivalent series (Ln^{3+}) than in the divalent series (Ln^{2+}). This is one of the reasons why divalent lanthanides are so attractive both from theoretical and experimental point of view. Hence, the number of Ln^{2+} -doped solid matrix is growing. Very often, like in the case of Yb^{2+} -doped SrCl_2 crystals, the spectroscopic properties of these materials were studied for the first time in the sixties and seventies,^{20,21,143} with basic research points of view. This studies were almost completely ignored later on until the last few years,²³ when they are being reinvestigated using advanced experimental techniques with the intention to find new and efficient materials for technological applications often related with energy handling and savings.

This renewed effort demands theoretical tools whose credit is comparable to the capabilities of nowadays experimental spectroscopy methods and whose ability to predict may help to guide and narrow the experimental search by building up new and more accurate models of their complex electronic structures.

In our group we are carrying out *ab initio* quantum chemical studies of the electronic structure of the excited states of Ln^{3+} and Ln^{2+} -doped crystals with the intention to generate unbiased and non-empirical interpretations of electronic structures of interest in basic and applied research. This studies may result in new models of their excited manifolds which allow us to understand such excited states and their electronic and spectral properties.

This is particularly timely because the theoretical interpretations within the framework of crystal field theory alone are very limited for several reasons. On the one hand, the $4f^{N-1}5d$ manifolds are usually very dense, very sensitive to chemical bonding, and only rarely and for one or a few states is their vibrational structure unmasked, all of which makes the determination of the crystal field parameters difficult, if not arbitrary, which often results in successive reassignments. On the other hand, the domain of crystal field theory is basically confined to states of the $4f^N$ configuration and, with more difficulties, of the $4f^{N-1}5d$ configuration, so that spectral features associated with other electronic structures, which the theory can neither calculate nor predict, are either addressed resorting to related systems (typically, the free ions) or are catalogued as anomalous even

when they are often found in the materials. This indicates to what extent the theory has actually confined the way of thinking on their electronic structures. Yb^{2+} -doped SrCl_2 and SrF_2 crystals are good examples of all this.

In effect, the absorption spectrum of $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$ was measured at very low temperature in the sixties and was interpreted in the framework of crystal field theory.²⁰ This pioneering work was capable of detecting 12 peaks due to $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$ transitions and the authors pointed out an extensive configuration interaction between the $4f^{13}5d(e_g)$ and $4f^{13}5d(t_{2g})$ excited manifolds of Yb^{2+} in this cubic, fluorite-type crystal. This interaction was induced by comparable $4f^{13}$ spin-orbit and $5d$ ligand field effects.²⁰ A following study showed a highly complex luminescence behavior in the photoluminescence spectra when excited by near-ultraviolet radiation. This behaviour was not fully understood and raised the possibility of interaction between Yb^{2+} and Yb^{3+} centers.¹⁴³ The absorption spectrum was reinvestigated²¹ shortly after and a new, drastically different crystal field theory assignment was proposed based on a much stronger crystal field and the existence of three different types of Yb^{2+} sites and of $\text{Yb}^{2+}-\text{Yb}^{3+}$ pairs.

Recently, the absorption and emission spectra of Yb^{2+} -doped SrCl_2 were investigated again experimentally and with crystal field theory.²³ The absorption peaks observed by Piper *et al.*²⁰ were reassigned as a result of new crystal field theory calculations which invoke the co-participation of the (low-lying) $4f^{13}6s$ configuration and rule out the existence of several Yb^{2+} centers suggested by Loh.²¹ The assignment of some peaks to the $4f^{13}6s$ configuration was done by inspection,²³ so that their energies match those of the $4f^{13}6s$ states in the Yb^{2+} free ion.¹³³ These peaks were left out of the crystal field fitting and calculation of the $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$ transitions, which reduced the root mean square deviations.²³ The study of the emission spectra at different temperatures deserved much attention and Pan²³ concluded that part of the emission bands detected by Witzke¹⁴³ do not belong to Yb^{2+} . Altogether, the detailed assignment and understanding of the absorption and emission spectra cannot be considered a solved and closed matter.

The emission spectrum of Yb^{2+} changes drastically when the ion is doped in isomorphous SrF_2 instead.^{141,146} It consists of two emission bands. One, occurs in the blue and is understood as the emission from the first $4f^{13}5d$ excited state; it roughly corresponds to the first absorption band of the material. The second, occurs in the red and was called *anomalous* when it was observed for the first time¹⁴¹ because it is shifted by 2 eV from the first absorption band and is extremely wide. This emission is still called the anomalous emission of Yb^{2+} . Similar signals have been detected in other hosts and are also produced by other Ln^{2+} , particularly by Eu^{2+} ; they have been recently reviewed.¹⁴⁷

Other reasons why the red band was called and is still called anomalous are that it falls out of the framework and model that has been created for lanthanide ions in crystals using crystal field theory and because the electronic structure of such an excited state cannot be described nor predicted from it. Nevertheless, McClure and collaborators transcended the model and, from the experiments alone, envisaged and described, with surprising precision, the characteristics of the electronic structure of the excited state responsible for the anomalous luminescence.¹⁴¹ They called the excited state an *impurity-trapped exciton* since it consists of a bound electron-hole pair with the hole localized on the impurity and the electron on nearby lattice sites. They predicted that the Yb–F bond

length of such excited state should be close to that corresponding to the oxidized Yb^{3+} impurity.¹⁴¹

Taking all of this into account, a number of questions arise such as (i) whether impurity-trapped excitons exist also in SrCl_2 and, if they do, how is their electronic structure and at what energies do they lie; (ii) whether the $\text{Yb}^{2+} 4f^{13}6s$ states keep their atomic energies in the SrCl_2 solid or not; (iii) how all these possible electronic structures affect the (expected) $4f^{13}5d$ configurations; and (iv) what is the role of all of them in the interpretation of the spectroscopy of the $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$ material.

In this chapter, we have calculated and analyzed all the electronic structures which originate from the flexibility of the wave functions and the accuracy of the terms of the Hamiltonian which represent the interactions within the defect and between the defect and the host crystal in the $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$ material in order to answer the first three of the questions formulated, and some aspects of the fourth.

We present in this paper the wave functions and energy curves of the excited states of Yb^{2+} -doped SrCl_2 up to 65000 cm^{-1} obtained using first-principles quantum chemical methods. Their analyses indicate that impurity states of the $4f^{13}5d$ and $4f^{13}6s$ configurations coexist with impurity-trapped excitons and that they all interact strongly through spin-orbit, which spreads the characteristics of the unexpected electronic structures to energies involved in the experimental spectroscopy.

The analyses show that the electronic structure of the $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$ crystal is far more complex than expected to the point that only the lowest and highest spin-orbit states found have a dominant configurational character whereas the rest exhibit fairly anharmonic and even double-well potential energy surfaces with mixed and dual electronic structures, respectively, due to extensive interactions and avoided crossings.

The chapter is organized as follows. In the next section we present the computational details for this system. Afterwards, we analyze the basic bounding interactions at CASSCF level of calculation, carrying out an accurate study of the cluster basis set and outside the cage. We analyze the dynamic correlation effects on the structure, followed by the results obtained within spin-orbit coupling included. Finally, we present the conclusions.

10.3. Detalles computacionales

Una de los logros de los métodos químico cuántico *ab initio* usados en nuestro grupo en el estudio de los elementos f es la capacidad de calcular superficies de energía potencial de los estados excitados. Otra cosa importante es la flexibilidad para describir y modelizar estados con características peculiares así como sus estructuras electrónicas. Los denominados excitones atrapados en impurezas son un ejemplo de este tipo de estados que suelen estar (en caso de que existan) acompañando a los estados localizados habituales, dado que su papel en las propiedades ópticas del material es significativo. Ambas capacidades son posibles gracias a la combinación de métodos moleculares basados en funciones de onda multireferenciales^{49, 50, 64, 65, 125} con métodos capaces de representar las interacciones

mecano cuánticas con el entorno cristalino que rodea al defecto.^{45,98} Sin embargo, estas capacidades no darían resultados completos y listos para comparar con los experimentos a no ser que se incluyan los efectos de acoplamiento espín-órbita a través de alguna aproximación.^{45,98} Nosotros hemos combinado todos esos requerimientos para describir en detalle las funciones de onda y las superficies de energía potencial del estado fundamental y los estados excitados más relevantes para estudiar y entender las propiedades espectroscópicas del material $\text{SrCl}_2\text{:Yb}^{2+}$. Estos métodos ya fueron descritos en la parte metodológica de esta tesis, así que, en esta sección describiremos únicamente los detalles necesarios para reproducir los cálculos que presentamos en este capítulo.

El cristal SrCl_2 es una red tipo fluorita donde las impurezas de Yb sustituyen a iones Sr, formando un cluster cúbico $(\text{YbCl}_8)^{6-}$, objeto de nuestro estudio, rodeado por los iones del cristal (ver Figura 10.1). Hemos utilizado potenciales modelo *ab initio* (AIMP) de *core* relativistas para representar los iones del cluster, *core*[Kr] para Yb¹¹¹ y *cores*[Ne] para los Cl.⁷⁵ Las correspondientes bases de valencia son las siguientes, para el Yb $(14s10p10d8f)^{112}$ complementada con tres funciones de tipo *g* para dar un máximo solapamiento radial con los orbitales atómicos *4f*, usando una contracción de $[6s5p6d4f1g]$, para los Cl $(7s7p1d)[3s4p1d]$, incluyendo una función de polarización¹¹³ de tipo *d* una función difusa para aniones.¹⁴⁸ El hamiltoniano del cluster $(\text{YbCl}_8)^{6-}$ incluye los potenciales AIMP de *embedding* obtenidos en este trabajo para representar los iones Sr^{2+} y Cl^- situados en las posiciones de la estructura cúbica cristalina (Grupo 255, $Fm\bar{3}m$ $a_0 = 6.977$ Å). Estos potenciales han sido obtenidos en cálculos autoconsistentes de iones embebidos a nivel Hartree-Fock en el cristal perfecto. Todos los iones en un cubo de longitud $4a_0$ centrado en la impureza han sido representados por potenciales AIMP, mientras que el resto de los iones situados en un cubo de $7a_0$ han sido representados por cargas puntuales. Las cargas fraccionarias de los iones situados en las caras, aristas y esquinas del cubo más externo han sido asignadas usando al método de Evjen.¹⁰³

La correlación electrónica y el acoplamiento espín-órbita han sido combinados siguiendo un método de dos pasos. En el primer paso, sin espín-órbita se llevan a cabo cálculos SA-CASSCF¹²⁵ usando términos escalares del hamiltoniano relativista WB-AIMP.⁴⁰ El espacio activo usado es el resultado de distribuir los 14 electrones de capa abierta en 13 orbitales moleculares activos que transforman, de acuerdo con el grupo puntual O_h , como a_{2u} , t_{1u} , t_{2u} , e_g , t_{2g} y a_{1g} , y tienen carácter principal Yb *4f*, *5d* y *6s*. Este espacio es la elección estándar para un lantánido¹⁴⁹ y genera entorno a 10^5 configuraciones en el grupo puntual D_{2h} en el cual se lleva a cabo el cálculo. Los orbitales moleculares han sido optimizados en cuatro cálculos SA-CASSCF por separado que minimizan el promedio de la energía de un estado $^3A_{1u}$, dos $^3A_{2u}$, tres 3E_u , seis $^3T_{1u}$ y cinco $^3T_{2u}$, y de modo similar para los estados con espín singlete. Denominaremos estos cálculos como CASSCF(*4f,5d,6s*). Para el estado fundamental, los orbitales moleculares han sido optimizados en una única configuración $4f^{14-1}A_{1g}$.

Por otra parte, hemos realizado cálculos más sencillos, del tipo espacio activo restringido (RASSCF) en el bloque de simetría 3A_u incluyendo un orbital activo a_{1g} adicional y restringiendo la ocupación de modo que 13 electrones estén distribuidos en los orbitales activos a_{2u} , t_{1u} y t_{2u} y un solo electrón pueda ocupar los restantes orbitales activos e_g , t_{2g} , a_{1g} , y a'_{1g} . El promedio de estados de estos cálculos RASSCF ha sido extendido de modo que se incluya una raíz más de simetría $^3A_{2u}$. Estos cálculos han sido utilizados

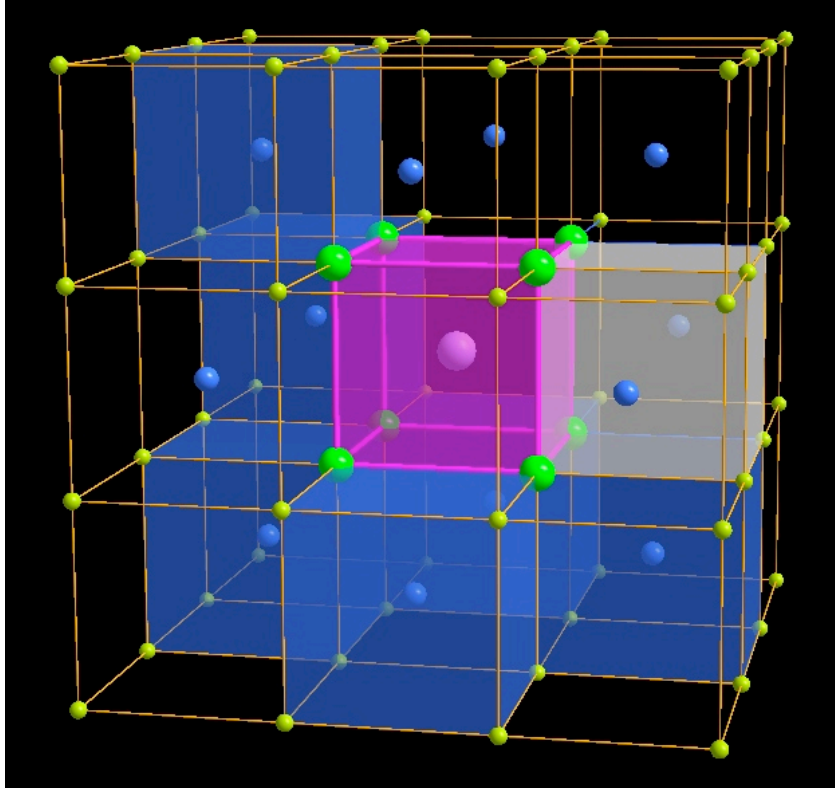


Figura 10.1: Representación parcial del cristal que rodea a la impureza sustitucional de Yb^{2+} en SrCl_2 . En el centro, el Yb^{2+} rodeado por 8 Cl^- , 12 Sr^{2+} [en las posiciones $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$] y 56 iones Cl^- de la primera, segunda y tercera esferas de coordinación. Hemos resaltado los iones del cluster YbCl_8 . Los cubos Cl_8 que rodean seis de los doce iones Sr^{2+} y una de las posiciones intersticiales vacantes han sido coloreados en azul y gris, respectivamente.

únicamente para demostrar los cruces evitados que discutiremos en la Sección 10.4.3.

La correlación dinámica ha sido incluida usando las funciones de onda SA-CASSCF como funciones de referencia en un cálculo con teoría de perturbaciones a segundo orden,^{49, 50, 64, 65, 125} donde correlacionamos 96 electrones de valencia que ocupan los orbitales moleculares del cluster con carácter principal Yb $4d$, $5s$, $5p$, $4f$, $5d/6s$ y Cl $3s$, $3p$. Denominamos a esos cálculos MS-CASPT2(Cl64,Yb32). Se ha introducido un factor de desplazamiento (*level shift*) de 0.1 en todos los cálculos CASPT2 para evitar la apari-

ción de estado intrusos.⁶² Para llevar a cabo estos cálculos hemos utilizado el programa MOLCAS.⁸⁹

En un segundo paso, hemos usado el hamiltoniano completo WB-AIMP que incluye el operador de acoplamiento espín-órbita (modificado por un factor 0.9)¹¹⁵ para llevar a cabo cálculos de interacción de configuraciones espín-órbita en el grupo doble (SO-CI). Para transportar los efectos de la correlación dinámica obtenidos en los cálculos MS-CASPT2(CI64,Yb32) al espacio de configuraciones más pequeño, usado en los cálculos espín-órbita CI (que incluye el espacio activo restringido formado por la multireferencia $4f^{13}5d^1$ y $4f^{13}6s^1$ más las simples excitaciones desde los orbitales moleculares $4f$, $5d$ y $6s$, hasta los virtuales) hemos utilizado el operador de desplazamiento de estados independientes del espín (ver Capítulo 5). Debido a la existencia de cruces evitados entre estados de la misma simetría en los cálculos MS-CASPT2 y en espacio de configuraciones pequeño usado en los cálculos espín-órbita SO-CI, las constantes de desplazamiento han sido cuidadosamente asignadas estudiando previamente la estructura electrónica de ambas funciones de onda y utilizando el criterio de máximo solapamiento que rige la correspondencia correcta entre ambos espacios de configuraciones, grande y pequeño, en vez del criterio del orden energético (Capítulo 5). Estos cálculos han sido realizados con el programa EPCISO.⁸⁷

10.4. Interacciones de enlace básicas: cálculos CASSCF

En primer lugar, estudiamos las interacciones básicas de enlace en el cluster a partir de los cálculos CASSCF. Para ello, tenemos en cuenta que los orbitales moleculares del cluster $(YbCl_8)^{6-}$ se expresan en términos de un conjunto de funciones de base atómicas muy flexible (como veremos a continuación), el cual permite deformaciones y mezclas óptimas. Además, las funciones de onda multielectrónicas que usan estas funciones de base se expanden en términos de un número de configuraciones excitadas que involucran las capas abiertas del cluster, que se encuentran relativamente cerca entre sí y que interactúan para poder incorporar la llamada correlación no dinámica o estática entre los electrones de valencia de capa abierta.

Sin embargo, a este nivel de cálculo, no se puede esperar que la energía de los estados excitados sea muy precisa dado que la correlación de los electrones que interactúan entre sí no está bien descrita, a menos que se considere un número mayor de configuraciones excitadas (por ejemplo, a través de cálculos MS-CASPT2). Por esta razón, la diferencia de energía entre el estado fundamental $4f^{14}$ y los estados excitados no está completamente descrita a falta de la inclusión de la correlación dinámica, como veremos en la siguiente sección.

No obstante, las interacciones básicas de enlace y las de *embedding* obtenidas a nivel CASSCF nos dan una imagen semicuantitativa muy útil de la estructura electrónica. En el caso del Yb^{2+} dopado en $SrCl_2$, esta imagen la representamos en la Tabla 10.1 y en la Figura 10.4 (a) y (d).

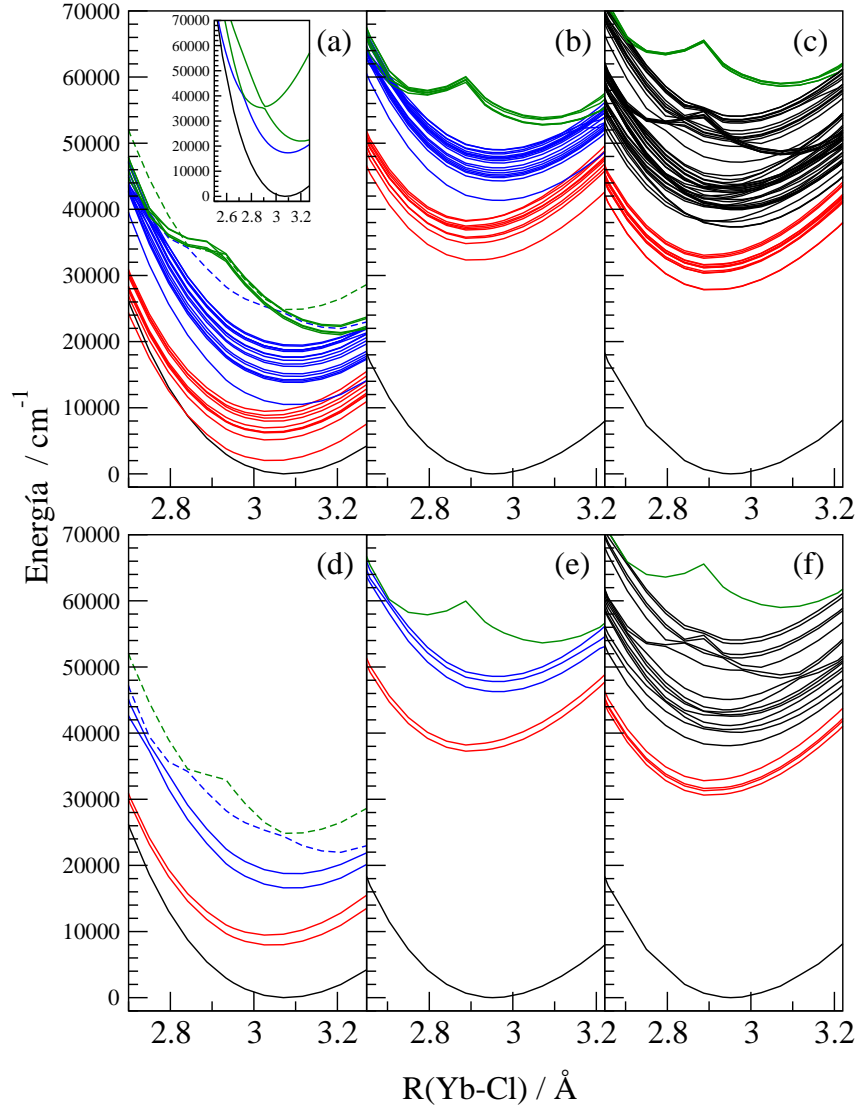


Figura 10.2: Curvas numéricas de energía potencial para el modo vibracional de respiración con carácter dominante $4f^{14}$ (negras), $4f^{13}5d(e_g)^1$ (rojas), $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ (azules) y $[4f^{13}a_{1g}^{YTE} - 4f^{13}6s^1]$ (verdes). (a) Resultados CASSCF($4f, 5d, 6s$) sin espín-órbita con correlación no dinámica. Líneas discontinuas corresponden a las curvas de los estados 5^1T_{1u} y 6^1T_{1u} . Interior: Curvas de energía a nivel RASSCF del estado fundamental y los estados 1, 2 y 3 A_{2u} . (b) Resultados a nivel MS-CASPT2(Cl64,Yb32) con correlación de 96 electrones de valencia. (c) Resultados con acoplamiento espín-órbita. En negro se presentan los estados sfss-SO-CI con fuerte interacción configuracional. (d) Igual que (a) pero sólo para el estado fundamental y los estados 1^1T_{1u} . (e) Igual que (b) pero sólo para el estado fundamental y los estados 1^1T_{1u} . (f) Igual que (c) pero sólo para el estado fundamental y y los estados T_{1u} .

Tabla 10.1: Constantes espectroscópicas del estado fundamental y estados excitados del cluster $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ en cálculos sin espín-órbita. Distancias Yb-Cl, R_e , en Å; frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, en cm^{-1} ; y diferencias de energía mínimo a mínimo, T_e , relativas al estado fundamental $4f^{14}-1^1A_{1g}$, en cm^{-1} . El promedio y la desviación cuadrática media de cada configuración están etiquetados como $\langle 4f^{13}5d(e_g)^1 \rangle$, $\langle 4f^{13}5d(t_{2g})^1 \rangle$, and $\langle 4f^{13}6s^1 \rangle$.

Estado	CASSCF($4f,5d,6s$) ^{a,b}			MS-CASPT2(Cl64,Yb32)		
	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e ^c
1^1A_{1g}	3.076	174	0	2.954	184	0
$\langle 4f^{13}5d(e_g)^1 \rangle$	3.041 ± 0.003	177 ± 1		2.899 ± 0.004	203 ± 5	
1^3T_{1u}	3.045	176	1987	2.904	198	32287
1^3T_{2u}	3.040	177	5109	2.899	205	34803
2^3T_{1u}	3.042	177	6263	2.901	202	35592
1^1T_{2u}	3.039	178	6299	2.899	205	35760
1^3E_u	3.041	177	6168	2.903	196	36837
1^1E_u	3.039	177	6940	2.900	200	37026
1^1T_{1u}	3.044	176	7930	2.897	197	37252
2^3T_{2u}	3.038	178	8830	2.896	210	37459
2^1T_{1u}	3.043	177	8402	2.892	208	38213
2^1T_{2u}	3.036	178	9440	2.896	209	38296
$\langle 4f^{13}5d(t_{2g})^1 \rangle$	3.095 ± 0.002	173 ± 2		2.967 ± 0.001	182 ± 2	
3^3T_{1u}	3.092	175	10444	2.967	183	41333
4^3T_{1u}	3.092	175	14184	2.967	182	44285
2^3E_u	3.094	174	13781	2.967	182	44781
3^3T_{2u}	3.094	174	13989	2.968	182	44993
2^1E_u	3.096	174	14701	2.968	182	45189
3^1T_{2u}	3.096	174	15084	2.968	182	45499
1^3A_{2u}	3.096	173	16193	2.967	182	45859
3^1T_{1u}	3.092	175	16547	2.965	182	46257
4^3T_{2u}	3.095	174	17111	2.968	182	46987
3^1E_u	3.094	174	17636	2.965	182	47353
5^3T_{1u}	3.094	174	18454	2.966	182	47585
3^3E_u	3.093	174	17563	2.967	181	47746
4^1T_{1u}	3.095	173	18710	2.964	181	47786
1^1A_{1u}	3.096	173	18675	2.968	183	47978
1^3A_{1u}	3.096	173	18693	2.966	184	48360
5^1T_{1u}	3.202^b	180^b	21980	2.965	182	48566
1^1A_{2u}	3.099	169	19437	2.969	174	48981
4^1T_{2u}	3.097	171	19279	2.968	179	49005

Estados con curvas de energía potencial con doble mínimo

Mínimo distancia larga

$\langle 4f^{13}6s^1 \rangle^a$	3.202 ± 0.006	181 ± 12		3.076 ± 0.003	182 ± 8	
2^3A_{2u}	3.207	170	21380	3.077	176	52765
6^3T_{1u}	3.206	176	21032	3.079	176	52772
5^3T_{2u}	3.207	170	21270	3.078	176	52838
2^1A_{2u}	3.194	195	22444	3.070	196	53548 (783)
6^1T_{1u}	3.096^b	251^b	24719	3.076	184	53702 (930)
5^1T_{2u}	3.197	193	22275	3.077	183	53869 (1031)

Mínimo distancia corta

$\langle 4f^{13}a_{1g}^{YbTE} \rangle$	2.789 ± 0.003	285 ± 25	
2^3A_{2u}	2.784	236	57267
6^3T_{1u}	2.790	241	57585
5^3T_{2u}	2.791	238	57690
2^1A_{2u}	2.791	296	57309 (42)
6^1T_{1u}	2.789	258	57833 (248)
5^1T_{2u}	2.789	278	57913 (223)

Los efectos del campo de los ligandos asociados con el enlace en el cluster cúbico $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ y las interacciones con el *embedding* del cristal SrCl_2 son claramente visibles en la Tabla 10.1 y la Figura 10.4. Los estados excitados más bajos pueden ser agrupados en dos conjuntos de estados con curvas de energía prácticamente paralelas y cuyo carácter configuracional dominante es $4f^{13}5d(e_g)^1$ y $4f^{13}5d(t_{2g})^1$, en orden creciente de energía. Las distancias de enlace de estas configuraciones aparecen a valores más cortos (3.041 Å) y más largos (3.095 Å), respectivamente, que la del estado fundamental (3.076 Å), como normalmente se encuentra en los iones de elementos f dopados en cristales.

La forma tan peculiar de las curvas de energía correspondientes a los estados $4f^{13}6s^1$ también es visible en la Tabla 10.1 y la Figura 10.4 (a) y (d). Vemos que tienen un mínimo a distancias largas, entorno a 3.202 Å y un pequeño hombro cercano a 2.9 Å seguidodel cual se aprecia una interacción de configuraciones significativa con los estados más altos de la configuración $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ deformando sus superficies de energía potencial. Esta interacción es particularmente fuerte entre los estados 5^1T_{1u} y 6^1T_{1u} , los cuales, también interaccionan fuertemente a distancias más largas, provocando la existencia de dos cruces evitados entorno a 2.84 y 3.07 Å, visibles en la Figura 10.4 (d), donde presentamos únicamente el estado fundamental y todos los estados excitados $^1T_{1u}$.

Este hombro fue inicialmente observado en las curvas CASSCF de los estados más altos en energía usando la base $\text{Yb}(14s10p10d8f3g)/[6s5p6d4f1g]$ y $\text{Cl}(7s7p1d)[3s4p1d]$

^aA nivel CASSCF, los estados de la configuración $4f^{13}6s^1$ tienen un hombro entorno a 2.9 Å y un mínimo R_e tabulado. A nivel MS-CASPT2, muestran dos mínimos de energía cuyos valores están tabulados.

^bExiste un cruce evitado entre 5^1T_{1u} y 6^1T_{1u} a nivel CASSCF($4f,5d,6s$). Sus valores de R_e y $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ no se usan para el cálculo de los promedios de la configuración.

^cLas diferencias de energía mínimo a mínimo entre estados singlete y triplete se dan entre paréntesis.

descrita en los detalles computacionales. El estudio de la función de onda a diferentes distancias muestra un cambio significativo en la estructura electrónica antes y después del hombro, yendo desde un estado localizado $4f^{13}6s^1$ a distancias Yb-Cl largas hasta un excitón atrapado por la impureza, similar al encontrado en Cs_2ZrCl_6 ¹⁴² dopado con U^{4+} a distancias cortas.

En trabajos anteriores en nuestro grupo¹⁴² mostramos que la función de onda de un excitón atrapado por una impureza está deslocalizada más allá de los primeros vecinos. A la vista de las curvas de energía potencial de la configuración $4f^{13}6s^1$, podemos intuir que la función de onda de los estados de dicha configuración está sufriendo una deslocalización similar. Por lo tanto, hemos investigado los efectos de la ampliación del cluster y del aumento de la base para dar flexibilidad suficiente a la función de onda. Para ello, hemos llevado a cabo dos tipos de experimentos diferentes, ampliando la base y el cluster, además de un tercer experimento que combina los dos anteriores.

Los resultados presentados en la Tabla 10.1 y la Figura 10.4 corresponden a la configuración óptima del cluster y al conjunto de funciones de base definitivo, cuya investigación presentaremos a continuación, y por tanto, podemos considerar dichos resultados están convenientemente convergidos con respecto a las ampliaciones de la base.

10.4.1. Deslocalización hacia los Sr segundos vecinos

En primer lugar, hemos agrandado el cluster $(\text{YbCl}_8)^{6-}$ hasta incluir doce cationes Sr^{2+} localizados en las posiciones $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ correspondientes a los Sr vecinos más cercanos en la estructura SrCl_2 , en la que el Yb ocupa la posición $(0,0,0)$ (ver Figura 10.1).

Mientras que todos los orbitales ocupados de los iones Sr^{2+} del cluster $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ están congelados y son representados por potenciales AIMP obtenidos para iones Sr^{2+} en el cristal SrCl_2 , los orbitales ocupados $4p$ y vacíos $5s$ se usan como base de valencia en esas posiciones, contraídas a $[ns1p]$. El papel de los orbitales $4p$ es permitir que los orbitales moleculares del cluster agrandado sean ortogonales con los orbitales $4p$ ocupados y congelados del Sr. El papel de los $5s$ es permitir la deslocalización de los orbitales moleculares del cluster hacia las posiciones de los Sr vecinos en caso de que la estructura electrónica lo requiera. Estos orbitales atómicos fueron obtenidos en cálculos en el estado $5s^1-^2S$ del Sr^+ usando como funciones de base 11 gaussianas primitivas de tipo s del Sr más una primitiva adicional con exponente orbital 0.01.⁷⁵ La base resultante de 12 primitivas s se usó totalmente descontraída en el cálculo.

Los efectos de la desconstrucción del orbital atómico $5s$ han sido investigados permitiendo que el número de funciones descontraídas, n , varíe entre 1 y 5. Esto nos da un conjunto de cálculos del cluster embebido $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ desde $[1s1p]$ hasta $[5s1p]$. Hemos calculado en todos los casos, las energías de transición de los estados más representativos de las configuraciones $4f^{13}5d(e_g)^1$, $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ y $4f^{13}6s^1$ a diferentes distancias Yb-Cl (con valores mayores y menores a la observada para el hombro), aunque sólo mencionamos los resultados de la distancia corta [$R(\text{Yb-Cl})=2.75 \text{ \AA}$] (ver Tabla 10.2 y Figura 10.3). Esto es debido a que se encontró que los efectos de estas modificaciones en todas las energías de transición calculadas a distancias largas eran despreciables.

Tabla 10.2: Efectos de la extensión de la base del cluster $(\text{YbCl}_8)^{6-}$, $\text{Yb}(14s10p10d8f3g)/[6s5p6d4f1g]$, $\text{Cl}(7s7p1d)[3s4p1d]$, en las transiciones de energía de los estados representativos de las configuraciones $4f^{13}5d(e_g)^1$, $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ y $4f^{13}6s^1$ calculadas a $R(\text{Yb-Cl})=2.75$ Å. Todos los datos en cm^{-1} .

Cluster	Extensión de la base	Absorción vertical desde $4f^{14} - {}^1A_{1g}$					
		$4f^{13}5d(e_g)^1$	$4f^{13}5d(t_{2g})^1$	$4f^{13}6s^1$			
		$1\ ^3E_u$	$2\ ^3E_u$	$1\ ^3A_{2u}$	$3\ ^3E_u$	$1\ ^3A_{1u}$	$2\ ^3A_{2u}$
$(\text{YbCl}_8)^{6-}$	Ninguna	2635	16319	18689	19838	21092	30305
$(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$	en posiciones Sr $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$						
	$\begin{bmatrix} 1s1p \\ 2s1p \\ 3s1p \\ 4s1p \\ 5s1p \end{bmatrix}$	2617	16061	18390	19519	20752	28603
		2480	16113	18449	19579	20817	28045
		2353	16202	18547	19678	20923	27750
		2222	16230	18576	19705	20952	27191
		2232	16230	18576	19705	20953	27227
$(\text{YbCl}_8)^{6-}$	en intersticios $(\frac{1}{2}, 0, 0)$						
	$1s$	2624	16321	18691	19840	21094	29804
	$2s$	2578	16327	18698	19846	21101	28377
	$3s$	2458	16365	18738	19887	21144	21931
	$4s$	2447	16367	18741	19889	21146	21239
	$5s$	2449	16369	18743	19891	20979	21148
$(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$	Bases combinadas						
	Sr $\begin{bmatrix} 1s1p \\ 5s1p \end{bmatrix}$ intersticio $\begin{bmatrix} 4s \\ 4s \end{bmatrix}$	2421	16111	18455	19573	20809	21039
		2207	16249	18594	19721	20968	19929

Los efectos del cluster y la ampliación de la base a la distancia 2.75 Å también parecen ser despreciables para todos los estados representativos de todas las configuraciones salvo para el $4f^{13}6s^1 - 2\ ^3A_{2u}$.

Estos resultados muestran que la capacidad para deslocalizar la carga solamente se manifiesta en la estructura electrónica de estado $2\ ^3A_{2u}$ cuando la distancia Yb-Cl es más corta que la correspondiente al hombro y que dicha deslocalización estabiliza su estructura electrónica.

10.4.2. Deslocalización hacia los intersticios

El cluster $(\text{YbCl}_8)^{6-}$ está rodeado por seis intersticios situados en las posiciones $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, formando un octaedro alrededor de la impureza Yb en el cristal (ver Figura 10.1). Hemos investigado el efecto de incluir funciones de base en esas posiciones vacías. En particular, hemos añadido n funciones gaussianas primitivas del tipo s que han sido tomadas

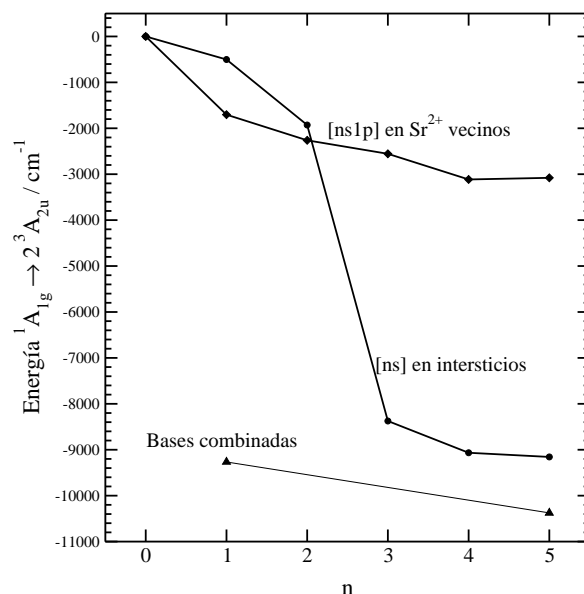


Figura 10.3: Efectos de la extensión de la base del cluster $(YbCl_8)^{6-}$ en la energía de transición vertical calculada a $R(Yb-Cl)=2.75$ Å. Rombos: Cálculos del cluster $(YbCl_8Sr_{12})^{18+}$ embebido. las funciones $5s$ y $4p$ del Sr están contraídas a $[ns1p]$. Los orbitales desde el $1s$ hasta el $4p$ del Sr^{2+} están congelados y representados por potenciales AIMP. Círculos: Cálculos del cluster $(YbCl_8)^{6-}$ embebido, añadiendo gaussianas de tipo s en las posiciones de los intersticios $(1/2,0,0)$. Triángulos: Cálculos del cluster $(YbCl_8Sr_{12})^{18+}$ embebido usando la extensiones de Sr $[ns1p]$ y $[4s]$ en los intersticios. Las transiciones de energía están referidas a los valores sin extensiones del cluster ni de base.

arbitrariamente de la base del Sr ($12s$). Hemos utilizado la última función gaussiana y por tanto la más difusa para $n=1$, a continuación las dos funciones gaussianas más externas y difusas para $n=2$, y así sucesivamente hasta $n=5$, para aumentar la flexibilidad de los orbitales moleculares de cluster e incrementar la capacidad de deslocalización de la densidad electrónica hacia los intersticios en caso de que la estructura electrónica lo requiera. (Los exponentes de las gaussianas usadas son: 0.01, 0.02213, 0.05368, 0.31560, 0.70008). La experimentación con esta base ha sido realizada para los mismos estados y distancias que en la Sección 10.4.1. De nuevo, encontramos que la extensión de la base no influye en el régimen de largas distancias y por tanto, mostramos solamente los resultados correspondientes a la distancia corta en la Tabla 10.2 y la Figura 10.3.

La deslocalización hacia los intersticios parece ser necesaria sólo por el estado 2^3A_{2u} a distancias cortas. Este canal de deslocalización es mucho más eficiente que el de los Sr vecinos y estabiliza más aún la energía relativa del estado 2^3A_{2u} , estando convergida dicha estabilización a $n=4$.

10.4.3. Fuga de carga fuera de los límites del cluster $YbCl_8$

Finalmente, combinando las dos extensiones de base, hemos calculado las energías de transición del cluster $(YbCl_8Sr_{12})^{18+}$ usando las bases $[1s1p]$ y $[5s1p]$ en las posiciones de los Sr vecinos y $[4s]$ en los intersticios. Los resultados correspondientes a la distancia

corta se presentan en la Tabla 10.2 y la Figura 10.3. Una vez más los efectos en las energías de transición para los estados representativos de las configuraciones $4f^{13}5d(e_g)^1$ y $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ son despreciables a cortas y largas distancias, así como para el estado $4f^{13}6s^1-2^3A_{2u}$ a larga distancia, y revelan la naturaleza localizada de estos estados. Curiosamente, los resultados obtenidos indican que la estructura del 2^3A_{2u} prefiere deslocalizar la carga a través de las caras del cubo Cl_8 hacia los intersticios frente a la deslocalización a través de las aristas hacia los orbitales vacíos de los Sr vecinos. Más aún, la convergencia de la extensión de la base sugiere que, a pesar de que gran parte de la densidad de carga del electrón excitado está fuera de la unidad YbCl_8 , no está desligada de ella. Esta es una de las razones por la que llamamos a este tipo de estructura electrónica excitón atrapado en una impureza.

A pesar de que el canal preferido para la deslocalización es aquel que conecta la impureza con los intersticios, decidimos mantener el canal de los Sr abierto con una base mínima, y por tanto, todos los cálculos que presentamos han sido realizados en el cluster embebido $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ usando la base $\text{Yb}(14s10p10d8f3g)[6s5p6d4f1g]$, $\text{Cl}(7s7p1d)[3s4p1d]$, $\text{Sr}(12s9p)[1s1p]$ e intersticio $[4s]$, un total de 320 funciones de base. Por último, hemos comprobado la convergencia de la base combinada a nivel MS-CASPT2. Los efectos son muy similares a los que hemos discutido; los valores de la transición vertical $4f^{14-1}A_{1g} \rightarrow 4f^{13}6s^1-2^3A_{2u}$ a la distancia $R(\text{Yb-Cl}) = 2.75 \text{ \AA}$ son los siguientes: sin extensión de base, 59500 (0) cm^{-1} , con base $\text{Sr}[1s1p]$ e intersticio $[4s]$, 50300 (-9200) cm^{-1} y con base $\text{Sr}[5s1p]$ e intersticio $[4s]$, 49400 (-10100) cm^{-1} .

Para poder visualizar la extensión y la topología de la fuga de carga hemos dibujado el orbital natural activo a_{1g} del estado 2^3A_{2u} en la Figura 10.4 a dos distancias Yb-Cl que indicamos mediante barras verticales en la superficie de energía potencial (a). Hemos dibujado también el orbital natural atómico de carácter principal $\text{Yb-}6s$ del estado excitado $4f^{13}6s^1-^3F_u$ del Yb^{2+} en fase gas como referencia (b). Hemos elegido el plano diagonal del cubo YbCl_8 para que la distribución del orbital natural alrededor de dos intersticios (etiquetados como Int en las figuras) y dos Sr vecinos, que están en el plano, pueda ser observada.

La naturaleza localizada/deslocalizada del orbital molecular activo a_{1g} puede deducirse de la Figura 10.4 comparando las Figuras 10.4 (c) y 10.4 (d) respectivamente con el orbital atómico $\text{Yb-}6s$ en (b). El parecido de los orbitales atómico y molecular a la distancia $R(\text{Yb-Cl}) = 3.18 \text{ \AA}$ es evidente y nos permite referirnos al orbital del cluster como $\text{Yb-}6s$. Por otro lado, el orbital está muy distorsionado a 2.75 \AA y no podemos asociarlo al orbital $\text{Yb-}6s$, así que nos referiremos a él como el orbital activo a_{1g} de un excitón atrapado por el Yb, a_{1g}^{YbTE} . Su deslocalización es bastante evidente y la fuga de carga fuera de los límites del cluster YbCl_8 , preferentemente a través de las caras del cubo hacia los intersticios, es clara y sugiere que la deslocalización ocurre de tal modo que evita aproximarse a los cloruros. De hecho, el orbital natural muestra un nodo en los límites del cluster en el plano dibujado. (Deberíamos mencionar que los resultados que mostramos aquí a las distancias 2.75 \AA y 3.18 \AA son representativos del cambio abrupto en la estructura electrónica que ocurre a otras distancias a ambos lados del hombro).

Esta imagen, junto con la estabilización energética observada a distancia corta, sugiere la siguiente evolución de las interacciones a lo largo de la curva de energía del estado

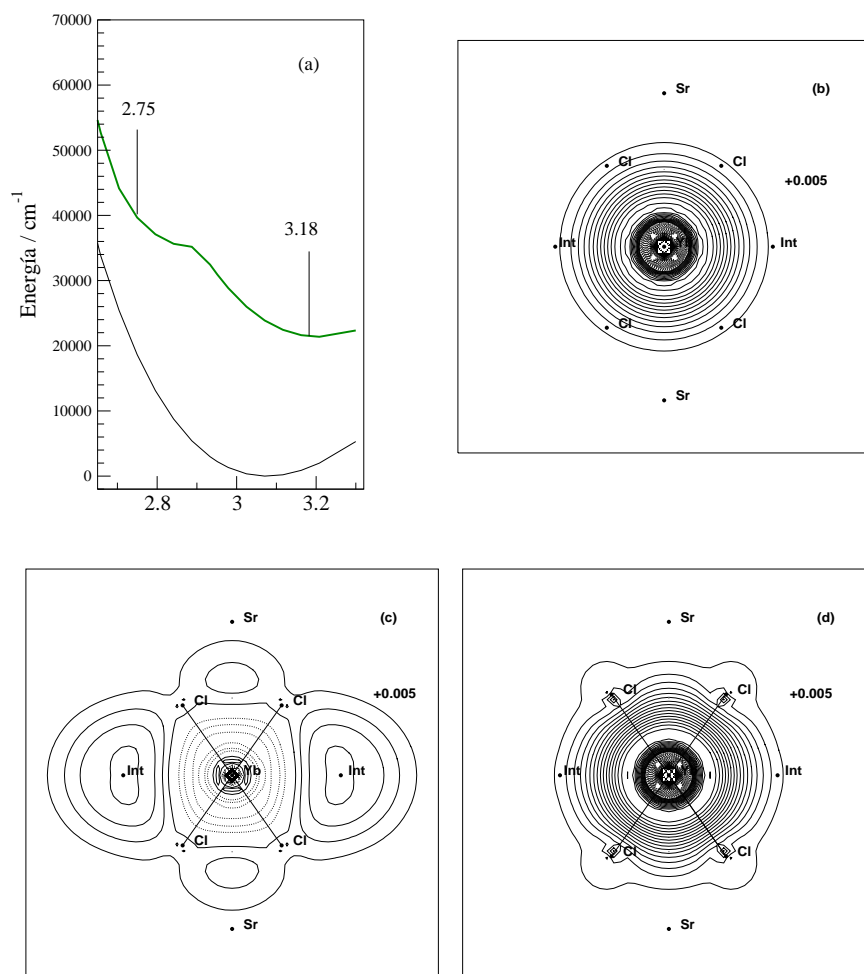


Figura 10.4: (a) Curvas de energía del estado fundamental $1A_{1g}$ y excitado $2\ ^3A_{2u}$. (b) Orbital natural atómico con carácter principal $6s$ del estado excitado $4f^{13}6s^1-^3F_u$ del ion libre Yb^{2+} en fase gas. Se han colocado etiquetas Sr, Int (intersticios) y Cl en las coordenadas donde aparecen en la figura (d) como referencia. (c) Orbital natural atómico a_{1g} del estado $4f^{13}a_{1g}s^{YbTE}-^3A_{2u}$ a la distancia $R(Yb-Br) = 2.75\ \text{\AA}$. Presentamos el plano diagonal del cubo $YbCl_8$. (d) Igual que en (c) para la distancia $R(Yb-Br) = 3.18\ \text{\AA}$. El valor del incremento entre las líneas de contorno es 0.0005

$2\ ^3A_{2u}$. Cuando un electrón $4f$ es excitado a un orbital Yb- $6s$ muy difuso (Figura 10.4,b) las interacciones con la caja de ligandos Cl_8 y con el resto del entorno cristalino provocan una fuerte repulsión electrón-electrón que aumenta la energía de los estados $4f^{13}6s^1$ con respecto al ion libre y los estados excitados más localizados, tal y como vimos en el Capítulo 9. Esto da como resultado una superficie de energía potencial muy excitada y una distancia de enlace ligando-impureza muy larga (Tabla 10.1, Figura 10.4).

Sin embargo, cuando la distancia Yb-Cl disminuye hasta $2.9\ \text{\AA}$, la repulsión electrón-electrón se reduce drásticamente debido a una fuga de carga del orbital Yb- $6s$ al a_{1g}^{YbTE} ,

donde el electrón excitado, localizado principalmente en los intersticios, está todavía ligado a la subcapa $\text{Yb-}4f^{13}$ en un estado de preionización. Esta repentina estabilización de la energía del estado excitado se observa en forma de hombro en la curva de energía.

En conjunto, el hombro y la redistribución de la carga $\text{Yb-}6s \rightarrow a_{1g}^{\text{YbTE}}$ mostradas por los cálculos indican la existencia de un cruce evitado entre dos estados electrónicos ${}^3A_{2u}$ con diferentes estructuras electrónicas entorno a 2.9 Å. Este cruce evitado ha sido calculado con detalle mediante cálculos RASSCF descritos en la Sección 10.3 y la curva de energía resultante la mostramos insertada en la Figura 10.4 (a). Uno de los estados involucrados es el estado $4f^{13}6s^1-2\ {}^3A_{2u}$, que es más estable a $R(\text{Yb-Cl}) > 2.9$ Å, mientras que el otro es un estado $4f^{13}a_{1g}^{\text{YbTE}}-{}^3A_{2u}$, que es más estable a $R(\text{Yb-Cl}) < 2.9$ Å, interaccionando entre ellos, en un principio, sólo en la geometría del cruce evitado. Más aún, un cruce evitado análogo ocurre a distancias Yb-Cl más cortas entre $4f^{13}5d(t_{2g})^1-{}^3A_{2u}$ y $4f^{13}a_{1g}^{\text{YbTE}}-{}^3A_{2u}$ que es acompañada, en este caso, por una redistribución de carga $\text{Yb-}5d(t_{2g}) \rightarrow a_{1g}^{\text{YbTE}}$.

La principal razón de porqué llamamos *excitones atrapados en Yb* a estos estados electrónicos $4f^{13}a_{1g}^{\text{YbTE}}-{}^3,1\Gamma$ ($\Gamma=A_{2u}, T_{1u}, T_{2u}$), que tienen cruces evitados con los estados $4f^{13}6s^1$, es que su estructura electrónica corresponde a un tipo de estado excitado predicho por McClure y Pédrini¹⁴¹ y que describían de la siguiente forma: *El estado excitado... puede ser llamado excitón atrapado por una impureza, dado que consiste en un par electrón-hueco enlazado con el hueco localizado en la impureza y el electrón en las proximidades de la red.*

Los resultados de los cálculos CASSCF indican que la flexibilidad de la base utilizada (incluso antes de las extensiones) permite detectar interacciones y cruces evitados entre los estados excitados locales de las configuraciones $4f^{13}5d^1$ y $4f^{13}6s^1$ y estados excitónicos atrapados en impurezas, a través de la aparición de hombros en las curvas de energía de los primeros acompañada de deformaciones visibles en los orbitales moleculares activos a ambos lados del hombro. Estas características permiten concluir que los únicos estados excitónicos atrapados en la impureza que interaccionan con los estados de las configuraciones locales del $\text{SrCl}_2\text{:Yb}^{2+}$ corresponden a la configuración $4f^{13}a_{1g}^{\text{YbTE}}-{}^3,1\Gamma$ ($\Gamma=A_{2u}, T_{1u}, T_{2u}$).

Como discutiremos a continuación, solamente cuando la correlación en las posiciones de los electrones que interaccionan es descrita apropiadamente, la estructura electrónica del excitón se estabiliza y las curvas de energía $4f^{13}6s^1$ con un hombro pasan a tener un doble mínimo.

10.5. Correlación dinámica: Cálculos MS-CASPT2

La correcta descripción de la correlación en las posiciones de los pares electrónicos que ocupan orbitales moleculares con carácter $\text{Yb-}4f$ es más exigente que la de en los pares $4f-5d$ y $4f-6s$, porque la capa $4f$ tiene diferente extensión radial y angularidad que las capas $5d$ y $6s$, y por tanto los electrones están más alejados entre sí en el caso de estos últimos. Como consecuencia, la precisión en las energías de transición entre el estado fundamental

$4f^{14}$ y los estados de las configuraciones $4f^{13}5d^1$ y $4f^{13}6s^1$, que están dominadas por la excitación de un electrón desde la capa $4f$ a las capas $5d$ y $6s$ respectivamente, depende fuertemente de la correcta descripción de la correlación dinámica diferencial, que, como vimos en capítulos anteriores, estabiliza mucho más al estado fundamental $4f$ que a los estados excitados.

Esta estabilización relativa puede ser observada en los resultados de los cálculos MS-CASPT2 en la Tabla 10.1 y la Figura 10.4 (b) y (e), y es la responsable del ensanchamiento del gap de energía entre el estado fundamental y los restantes estados excitados, desde 2000 cm^{-1} a nivel CASSCF hasta aproximadamente 32000 cm^{-1} a nivel MS-CASPT2. En promedio, la correlación dinámica incrementa las energías de transición entre el estado fundamental y los estados de las configuraciones $4f^{13}5d(e_g)^1$, $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ y $4f^{13}6s^1$ de forma casi uniforme, en aproximadamente 29600 , 30000 y 31000 cm^{-1} respectivamente (los estados 5^1T_{1u} y 6^1T_{1u} han sido excluidos de estos promedios dada su fuerte interacción observada a nivel CASSCF, comentada en la Sección 10.4).

Para cada estado individual, la correlación dinámica normalmente aumenta al disminuir la distancia internuclear, lo que fortalece los enlaces y lleva a distancias de equilibrio notablemente más cortas. Este efecto es observado aquí del modo siguiente. Por un lado, todas las curvas de energía que muestran un mínimo a nivel CASSCF, desplazan su distancia de equilibrio a valores más cortos a nivel MS-CASPT2, del orden de 0.12 a 0.14 Å en promedio, como puede observarse en la Tabla 10.1 para el estado fundamental y las configuraciones $4f^{13}5d(e_g)^1$ y $4f^{13}5d(t_{2g})^1$. Por otro lado, las curvas de energía de la configuración $4f^{13}6s^1$ que muestran un hombro a nivel CASSCF, se convierten en superficies de energía potencial con doble mínimo, teniendo el cruce evitado a 2.89 Å . El mínimo a distancia corta se encuentra $3800\text{-}4800 \text{ cm}^{-1}$ más alto en energía que el mínimo a larga distancia y, entorno a 2100 cm^{-1} más bajo que la barrera del cruce evitado.

Estas curvas de energías muestran una estructura electrónica dual, que cambia de $4f^{13}6s^1$ a $4f^{13}a_{1g}^{YbTE}$ a medida que la distancia Yb-Cl disminuye hasta valores menores que el cruce evitado. Las distancias de enlace, las frecuencias de vibración a_{1g} y las energías de ambas estructuras electrónicas se dan en la Tabla 10.1 y la Figura 10.4 (b) y (e). La interacción de estos estados con los estados de la configuración $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ de la misma simetría a largas y cortas distancias, respectivamente, puede observarse en la Figura 10.4 (b) y es la responsable de la gran variación en los valores de las frecuencias de vibración $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ tabuladas. La diferencia de energía entre los estados singlete y triplete de espín presentados en la Tabla 10.1 para las dos estructuras electrónicas indican de nuevo que el excitón atrapado en la impureza, $4f^{13}a_{1g}^{YbTE}$, está más delocalizado que los estados $4f^{13}6s^1$.

Es interesante comparar los valores de las distancias de equilibrio, R_e , y las frecuencias de vibración, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, y las diferencias de energía $T_e(T_{1u})-T_e(A_{2u})$ y $T_e(T_{2u})-T_e(A_{2u})$ para los estados singlete y triplete de espín correspondientes al excitón atrapado $4f^{13}a_{1g}^{YbTE}$ presentados en la Tabla 10.1, con los siguientes valores obtenidos en cálculos MS-CASPT2 equivalentes en el cluster $(YbCl_8)^{5-}$ que mostramos a continuación. $R_e = 2.724, 2.726$ y 2.727 Å para los estados $4f^{13-2}A_{2u}$, $^2T_{1u}$ y $^2T_{2u}$ respectivamente; $\bar{\nu}_{a_{1g}} = 260 \text{ cm}^{-1}$ para los tres estados y $T_e(^2T_{1u})-T_e(^2A_{2u}) = 530 \text{ cm}^{-1}$ y $T_e(^2T_{1u})-T_e(^2A_{2u}) = 530 \text{ cm}^{-1}$. Las similitudes con el excitón son claras, en particular, las distancias de enlace Yb-Cl estás muy

próximas, habiendo una diferencia de 0.06 Å entre ellas. Esta es otra de las características que conjeturó McClure.¹⁴¹

Finalmente, antes de pasar a la discusión de los resultados con acoplamiento espín-órbita, queremos enfatizar de nuevo que las distancias de equilibrio de todos los estados correspondientes al mismo conjunto son muy parecidas (Tabla 10.1) dado que todos ellos tienen aproximadamente el mismo carácter configuracional. El ordenamiento de distancias es el siguiente:

$$R_e\langle 4f^{13}a_{1g}^{YbTE} \rangle < R_e\langle 4f^{13}5d(e_g)^1 \rangle < R_e\langle 4f^{14} \rangle < R_e\langle 4f^{13}5d(t_{2g})^1 \rangle < R_e\langle 4f^{13}6s^1 \rangle;$$

Estos valores nos serán de gran utilidad a la hora de visualizar la interacción de configuraciones inducida por el acoplamiento espín-órbita.

10.6. Acoplamiento espín-órbita: Estructura electrónica de los estados excitados

Los resultados de los cálculos con acoplamiento espín-órbita sfss-SO-CI, los presentamos en la Tabla 10.3 y la Figura 10.4 (c) y (f). Comparando con los cálculos MS-CASPT2 (Tabla 10.1 y Figura 10.4, b y e) podemos deducir los efectos del acoplamiento espín-orbital en la estructura electrónica de los estados excitados. Debido a que hay un gran número de estados espín-órbita muy cercanos entre sí, presentamos en la Figura 10.5 las curvas de energía detalladas, separadas por bloques de simetría del grupo doble octaédrico. Así podemos ver claramente la estructura de los estados, los cruces evitados, las anarmonicidades y los con dobles mínimos.

El principal efecto del acoplamiento espín-órbita es inducir una fuerte y extensa mezcla configuracional entre los tres grupos de estados obtenidos sin acoplamiento espín-órbita. Tal es la mezcla, que tan sólo unos pocos estados espín-órbita pueden ser etiquetados con arreglo a un carácter configuracional dominante. Este efecto es debido a dos factores: El primero es que el acoplamiento espín-órbita desdobra cada conjunto de estados en dos subconjuntos, debido principalmente al desdoblamiento de la subcapa $4f^{13}$ en $4f^{13}(J = 7/2)$ y $4f^{13}(J = 5/2)$ (usando nomenclatura de atómica, donde J es el número cuántico de momento angular total). Este desdoblamiento es del orden de 10000 cm^{-1} , como puede deducirse comparando las curvas de energía a sin espín-órbita (Figura 10.4, b) con las curvas con espín-órbita (Figura 10.4, c). Un desdoblamiento similar obteníamos en el Yb^{2+} dopado en CsCaBr_3 (ver Capítulos 7 y 8). El segundo es que la energía de separación entre los conjuntos de estado sin espín-órbita es mucho más pequeña que el desdoblamiento espín-órbita de la subcapa $4f^{13}$ (en particular, el campo generado por los ligandos en la capa $5d$ y el desdoblamiento espín-órbita son comparables, como era de esperar²⁰). Por tanto, sus componentes espín-órbita se solapan e interaccionan tan fuertemente que en la mayoría de los casos los estados pierden el carácter configuracional que los diferencia.

Tabla 10.3: Resultados de los cálculos en el cluster $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ que incluyen efectos del cristal, correlación de 96 electrones de valencia y efectos relativistas hasta espín-órbita. Se dan las distancias Yb-Cl, R_e en Å, las frecuencias de vibración totalmente simétrica, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ en cm^{-1} , las diferencias de energía mínimo a mínimo, T_e , en cm^{-1} relativas al estado fundamental y el análisis de las funciones espín-órbita. El promedio a los estados de cada grupo y la desviación cuadrática media respecto a los promedios se indica como $\langle R_e \rangle$ y $\langle \bar{\nu}_{a_{1g}} \rangle$.

Estado	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e	Porcentaje de las funciones sin espín-órbita ^a									
1 A_g	2.955	189	0	99.96	1 $^1A_{1g}$								
Configuración $4f^{13}[7/2(^2F)] \times 5d(e_g)^1$ $\langle R_e \rangle = 2.899 \pm 0.003$; $\langle \bar{\nu}_{a_{1g}} \rangle = 204 \pm 4$													
1 E_u	2.906	197	27781	89.32	1 $^3T_{1u}$	7.45	1 $^3T_{2u}$						
1 T_{2u}	2.906	196	27828	90.63	1 $^3T_{1u}$								
2 T_{2u}	2.898	208	30332	66.27	1 $^3T_{2u}$	29.39	1 $^1T_{2u}$						
1 A_{2u}	2.897	210	30357	97.97	1 $^3T_{2u}$								
1 T_{1u}	2.900	203	30598	40.37	1 $^3T_{1u}$	20.06	1 $^3T_{2u}$	19.55	2 $^1T_{1u}$	12.61	1 $^1T_{1u}$		
2 E_u	2.900	203	31125	33.72	1 1E_u	32.82	2 $^3T_{1u}$	27.19	1 $^3T_{2u}$				
1 A_{1u}	2.899	206	31151	98.26	2 $^3T_{1u}$								
2 T_{1u}	2.899	205	31269	77.46	2 $^3T_{1u}$	7.18	2 $^1T_{1u}$						
3 T_{2u}	2.900	203	31538	36.65	1 3E_u	29.80	2 $^3T_{1u}$	21.26	1 $^1T_{2u}$	9.01	1 $^3T_{2u}$		
3 T_{1u}	2.900	200	31606	47.25	1 3E_u	23.40	1 $^3T_{2u}$	18.18	1 $^1T_{1u}$				
3 E_u	2.898	207	32590	75.34	2 $^3T_{2u}$	11.20	1 1E_u	7.94	2 $^3T_{1u}$				
4 T_{1u}	2.896	207	32795	74.94	2 $^3T_{2u}$	12.99	1 $^1T_{1u}$	7.97	2 $^1T_{1u}$				
4 T_{2u}	2.894	209	33058	46.94	2 $^1T_{2u}$	26.60	2 $^3T_{2u}$	13.72	2 $^3T_{1u}$	6.76	1 3E_u		
Interacción de configuraciones $4f^{13}[5/2(^2F)] \times 5d(e_g)^1$ y $4f^{13}[7/2(^2F)] \times 5d(t_{2g})^1$													
4 E_u	2.963	183	37305	84.27	3 $^3T_{1u}$	6.87	1 $^3T_{2u}$						
5 T_{2u}	2.963	184	37343	85.34	3 $^3T_{1u}$								
5 T_{1u}	2.944	159	38103	37.49	1 $^3T_{1u}$	19.11	3 $^3T_{1u}$	11.98	2 $^1T_{1u}$	8.58	1 $^1T_{1u}$		
				7.86	5 $^1T_{1u}$	5.82	3 $^3T_{2u}$						
2 A_{1u}	2.906	195	38163	94.37	1 $^3T_{1u}$								
6 T_{2u}	2.965	179	39920	36.46	2 3E_u	25.69	4 $^3T_{1u}$	25.27	3 $^1T_{2u}$				
5 E_u	2.966	159	40023	36.81	2 1E_u	33.15	4 $^3T_{1u}$	16.42	3 $^3T_{2u}$				
6 T_{1u}	2.967	179	40105	65.39	4 $^3T_{1u}$	14.76	2 3E_u						
3 A_{1u}	2.967	185	40194	90.64	4 $^3T_{1u}$								
2 A_{2u}	2.969	181	40269	91.35	3 $^3T_{2u}$								
7 T_{2u}	2.969	174	40484	65.93	3 $^3T_{2u}$	10.69	3 $^1T_{2u}$	6.38	4 $^3T_{1u}$	5.43	5 $^3T_{1u}$		
7 T_{1u}	2.944	164	40540	25.18	1 $^3T_{2u}$	22.11	3 $^1T_{1u}$	10.44	2 3E_u	10.25	4 $^3T_{1u}$		
				8.65	3 $^3T_{1u}$	6.67	1 3E_u						
6 E_u	2.927	194	40623	43.61	1 $^3T_{2u}$	16.67	2 $^3T_{1u}$	12.05	1 1E_u	6.11	3 $^3T_{2u}$		
				5.34	5 $^3T_{1u}$								
8 T_{1u}	2.948	200	41142	30.81	2 3E_u	13.37	1 $^3T_{2u}$	10.71	1 3E_u	10.69	3 $^1T_{1u}$		
				9.21	3 $^3T_{1u}$	7.74	4 $^3T_{2u}$						
8 T_{2u}	2.969	148	41479	40.22	4 $^3T_{2u}$	37.76	1 $^3A_{2u}$	8.68	2 $^3T_{2u}$	5.23	3 3E_u		
9 T_{2u}	2.926	157	41624	35.41	1 $^1T_{2u}$	15.12	1 $^3T_{2u}$	11.44	1 3E_u	10.55	2 $^3T_{1u}$		
				6.23	1 $^3T_{1u}$	5.06	3 $^3T_{2u}$						

10 T_{2u}	2.924	243	41781	41.54	2 $^3T_{1u}$	33.35	1 3E_u	14.12	2 $^1T_{2u}$		
7 E_u	2.898	180	41988	39.43	1 1E_u	35.66	2 $^3T_{1u}$	15.19	2 $^3T_{2u}$		
8 E_u	2.950	197	42533	47.65	5 $^3T_{1u}$	30.70	3 1E_u	6.44	3 $^3T_{2u}$	5.29	1 $^3T_{2u}$
9 T_{1u}	2.961	186	42536	40.65	4 $^3T_{2u}$	24.93	3 3E_u	10.29	3 $^1T_{1u}$	6.90	1 3E_u
				5.42	1 $^1T_{1u}$						
10 T_{1u}	2.951	171	42769	20.16	4 $^1T_{1u}$	16.88	3 3E_u	16.12	5 $^3T_{1u}$	13.71	3 $^3T_{2u}$
				12.30	1 $^1T_{1u}$						
9 E_u	2.966	205	43007	56.97	4 $^3T_{2u}$	17.57	3 1E_u	12.61	2 1E_u	5.72	4 $^3T_{1u}$
				5.04	5 $^3T_{1u}$						
3 A_{2u}	2.900	195	43151	78.12	2 $^3T_{2u}$	12.88	1 $^1A_{2u}$	5.19	4 $^3T_{2u}$		
11 T_{1u}	2.931	143	43163	28.08	2 $^1T_{1u}$	27.50	1 $^3A_{1u}$	9.26	5 $^3T_{1u}$	7.58	1 $^3T_{2u}$
				6.10	4 $^1T_{1u}$	5.08	2 $^3T_{2u}$				
4 A_{1u}	2.966	183	43183	48.32	1 $^1A_{1u}$	35.06	5 $^3T_{1u}$	7.62	3 $^3T_{1u}$	6.74	4 $^3T_{1u}$
11 T_{2u}	2.924	162	43365	21.77	5 $^3T_{1u}$	20.50	2 $^3T_{2u}$	18.22	4 $^1T_{2u}$	16.21	1 $^3A_{2u}$
				11.84	2 $^1T_{2u}$	6.75	2 3E_u				
12 T_{1u}	2.942	222	43507	21.87	4 $^1T_{1u}$	17.59	1 $^1T_{1u}$	14.00	1 3E_u	8.82	4 $^3T_{2u}$
				8.37	2 $^3T_{1u}$	7.55	3 $^3T_{2u}$	7.53	2 $^3T_{2u}$	5.73	1 $^3A_{1u}$
12 T_{2u}	2.966	178	43752	42.23	3 3E_u	14.98	5 $^3T_{1u}$	12.45	4 $^1T_{2u}$	9.26	3 $^1T_{2u}$
				7.78	4 $^3T_{1u}$	5.38	1 $^3A_{2u}$				
13 T_{2u}	2.937	222	44025	35.13	2 $^3T_{2u}$	21.65	2 $^1T_{2u}$	13.67	5 $^3T_{1u}$	11.23	4 $^1T_{2u}$
				5.88	2 3E_u						
4 A_{2u}	2.952	201	44489	47.28	4 $^3T_{2u}$	29.14	1 $^1A_{2u}$	19.25	2 $^3T_{2u}$		
13 T_{1u}	2.945	186	45076	21.84	5 $^3T_{1u}$	16.57	1 $^3A_{1u}$	15.44	3 $^3T_{1u}$	12.81	5 $^1T_{1u}$
				12.71	2 $^1T_{1u}$						

Interacción de configuraciones $4f^{13}[5/2(^2F)] \times 5d(t_{2g})$ y $4f^{13}[7/2(^2F)] \times [a_{1g}^{YbTE}; 6s]$

5 A_{1u}	2.969	183	47118	88.44	3 $^3T_{1u}$	8.49	1 $^1A_{1u}$				
10 E_u	3.079	194	48218	50.31	4 $^3T_{1u}$	24.57	3 $^3T_{2u}$	8.47	3 1E_u	7.46	2 1E_u
14 T_{2u}	3.069	225	48288	33.84	2 $^3A_{2u}$	32.80	5 $^3T_{2u}$	14.88	4 $^3T_{1u}$	6.35	2 3E_u
14 T_{1u}	3.071	224	48309	28.40	3 $^3T_{1u}$	25.68	5 $^1T_{1u}$	22.29	3 $^3T_{2u}$	13.16	2 3E_u
6 A_{1u}	3.057	275	48433	99.96	6 $^3T_{1u}$						
5 A_{2u}	3.074	184	48700	52.07	2 $^1A_{2u}$	45.53	5 $^3T_{2u}$				
15 T_{1u}	3.076	230	48801	51.49	6 $^3T_{1u}$	47.33	5 $^3T_{2u}$				
15 T_{2u}	3.073	197	48828	35.16	4 $^3T_{1u}$	15.99	5 $^3T_{2u}$	13.87	2 3E_u	8.77	2 $^3A_{2u}$
				5.84	6 $^3T_{1u}$	5.40	3 3E_u				
16 T_{1u}	3.011	273	49905	46.15	6 $^1T_{1u}$	26.64	6 $^3T_{1u}$	18.13	5 $^3T_{2u}$		
11 E_u	2.980	259	50291	64.76	5 $^3T_{2u}$	34.98	6 $^3T_{1u}$				
16 T_{2u}	2.979	259	50612	39.61	3 $^1T_{2u}$	15.99	2 3E_u	15.40	3 $^3T_{2u}$	12.09	5 $^3T_{1u}$
				6.44	3 $^3T_{1u}$						
17 T_{2u}	2.981	256	50820	50.66	5 $^1T_{2u}$	27.73	6 $^3T_{1u}$	15.60	2 $^3A_{2u}$		
12 E_u	2.973	237	50862	34.03	2 1E_u	30.88	3 $^3T_{2u}$	19.58	4 $^3T_{2u}$	7.27	3 $^3T_{1u}$
17 T_{1u}	2.975	243	51298	43.58	5 $^1T_{1u}$	20.82	3 $^3T_{2u}$	12.96	2 3E_u	5.21	4 $^1T_{1u}$
18 T_{1u}	2.968	214	51854	33.46	3 $^1T_{1u}$	13.66	3 3E_u	12.37	4 $^3T_{1u}$	12.32	3 $^3T_{2u}$
				7.41	4 $^1T_{1u}$	6.96	2 3E_u				
18 T_{2u}	2.968	181	53012	35.89	3 3E_u	28.65	4 $^3T_{2u}$	16.82	5 $^3T_{1u}$	6.89	1 $^3A_{2u}$
6 A_{2u}	2.969	181	53218	53.44	1 $^1A_{2u}$	42.51	4 $^3T_{2u}$				
19 T_{2u}	2.967	183	53475	43.06	4 $^1T_{2u}$	22.70	1 $^3A_{2u}$	15.57	4 $^3T_{2u}$	8.63	5 $^3T_{1u}$
19 T_{1u}	2.967	183	53512	37.81	5 $^3T_{1u}$	18.14	1 $^3A_{1u}$	17.71	4 $^3T_{2u}$	11.33	3 3E_u
13 E_u	2.966	183	53560	37.34	5 $^3T_{1u}$	35.01	3 1E_u	14.45	4 $^3T_{2u}$	8.77	3 $^3T_{2u}$
20 T_{1u}	2.965	182	54064	30.74	4 $^1T_{1u}$	22.92	3 3E_u	22.38	1 $^3A_{1u}$	12.43	4 $^3T_{2u}$
7 A_{1u}	2.966	183	54067	58.33	5 $^3T_{1u}$	39.77	1 $^1A_{1u}$				

Estados con superficies de energía potencial de doble mínimo

Mínimo a larga distancia: configuración $4f^{13}[5/2(^2F)] \times 6s^1$ ^b
 $\langle R_e \rangle = 3.077 \pm 0.002$; $\langle \bar{\nu}_{a_{1g}} \rangle = 181 \pm 5$

20 T_{2u}	3.078	176	58594	48.02	5 $^3T_{2u}$	25.98	2 $^3A_{2u}$	25.83	6 $^3T_{1u}$
14 E_u	3.078	176	58601	64.90	6 $^3T_{1u}$	35.06	5 $^3T_{2u}$		
7 A_{2u}	3.074	187	58937	53.38	5 $^3T_{2u}$	46.52	2 $^1A_{2u}$		
21 T_{1u}	3.080	183	58995	47.96	6 $^1T_{1u}$	32.17	5 $^3T_{2u}$	19.81	6 $^3T_{1u}$
21 T_{2u}	3.077	181	59048	46.90	5 $^1T_{2u}$	36.12	6 $^3T_{1u}$	15.59	2 $^3A_{2u}$

Mínimo a corta distancia: configuración $4f^{13}[5/2(^2F)] \times a_{1g}^{YbTE}$ ^c
 $\langle R_e \rangle = 2.789 \pm 0.001$; $\langle \bar{\nu}_{a_{1g}} \rangle = 244 \pm 9$

20 T_{2u}	2.789	236	63359	49.01	5 $^3T_{2u}$	37.03	2 $^3A_{2u}$	7.56	5 $^1T_{2u}$	6.36	6 $^3T_{1u}$
14 E_u	2.791	236	63461	64.59	6 $^3T_{1u}$	35.37	5 $^3T_{2u}$				
7 A_{2u}	2.790	257	63363	56.72	5 $^3T_{2u}$	43.24	2 $^1A_{2u}$				
21 T_{1u}	2.788	243	63582	44.32	6 $^1T_{1u}$	34.60	5 $^3T_{2u}$	21.05	6 $^3T_{1u}$		
21 T_{2u}	2.788	247	63550	57.31	6 $^3T_{1u}$	37.07	5 $^1T_{2u}$				

Como consecuencia de esto, solamente dos de los conjuntos de estados pueden ser agrupados y etiquetados por su carácter configuracional dominante: el más bajo en energía $4f^{13}(7/2)5d(e_g)^1$ (Figura 10.4, c, curvas rojas) y el más alto, formado por curvas con doble mínimo $[4f^{13}(5/2)a_{1g}^{YbTE}-4f^{13}(5/2)6s^1]$ (Figura 10.4, c, curvas verdes). En cada uno de ellos, los estados tienen una estructura electrónica similar y valores de la distancia de enlace y frecuencias de vibración muy parecidos entre sí y casi coincidentes con los de los estados sin espín-órbita que los originan (comparar los resultados SO-CI en la Tabla 10.3 y Figura 10.4, c y f con los resultados MS-CASPT2 en la Tabla 10.1 y Figura 10.4, b y e, para estos dos conjuntos). Por el contrario, la interacción entre los estados pertenecientes a los subconjuntos $4f^{13}(5/2)5d(e_g)^1$ y $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})^1$ por un lado, y entre los subconjuntos $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})^1$ y $[4f^{13}(7/2)a_{1g}^{YbTE}-4f^{13}(7/2)6s^1]$ por otro lado, es tan grande que casi todos los estados pierden su carácter configuracional original y muestran una gran distorsión en las superficies de energía potencial, con respecto a los estados sin espín-órbita correspondientes. Una consecuencia importante de todo esto es que la interacción entre los excitones atrapados por la impureza y los estados locales de la impureza se ve incrementada por el acoplamiento espín-órbita dado que involucra a un mayor número de estado excitados y se extiende a menores energías.

De hecho, las distancias de enlace de los estados correspondientes al conjunto resultante de la interacción de las configuraciones $4f^{13}(5/2)5d(e_g)^1$ y $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})^1$, cuya energía se encuentra entre 37000 y 45000 cm^{-1} , toman valores intermedios: $R_e[4f^{13}5d(e_g)] = 2.899 \text{ \AA} < R_e < R_e[4f^{13}5d(t_{2g})] = 2.967 \text{ \AA}$, y la curvatura de sus superficies de energía potencial varía notablemente. Esto da como resultado un amplio rango de valores para las frecuencias de vibración totalmente simétrica (Tabla 10.3), y en unos pocos casos, muestra cruces evitados que llevan a superficies de energía potencial anarmónicas. Podemos

^aSe dan los porcentajes mayores del 5 %. Han sido obtenidos a la distancia $R(\text{Yb-Cl}) = 2.951 \text{ \AA}$.

^bPorcentajes calculados a la distancia $R(\text{Yb-Cl}) = 3.071 \text{ \AA}$.

^cPorcentajes calculados a la distancia $R(\text{Yb-Cl}) = 2.750 \text{ \AA}$.

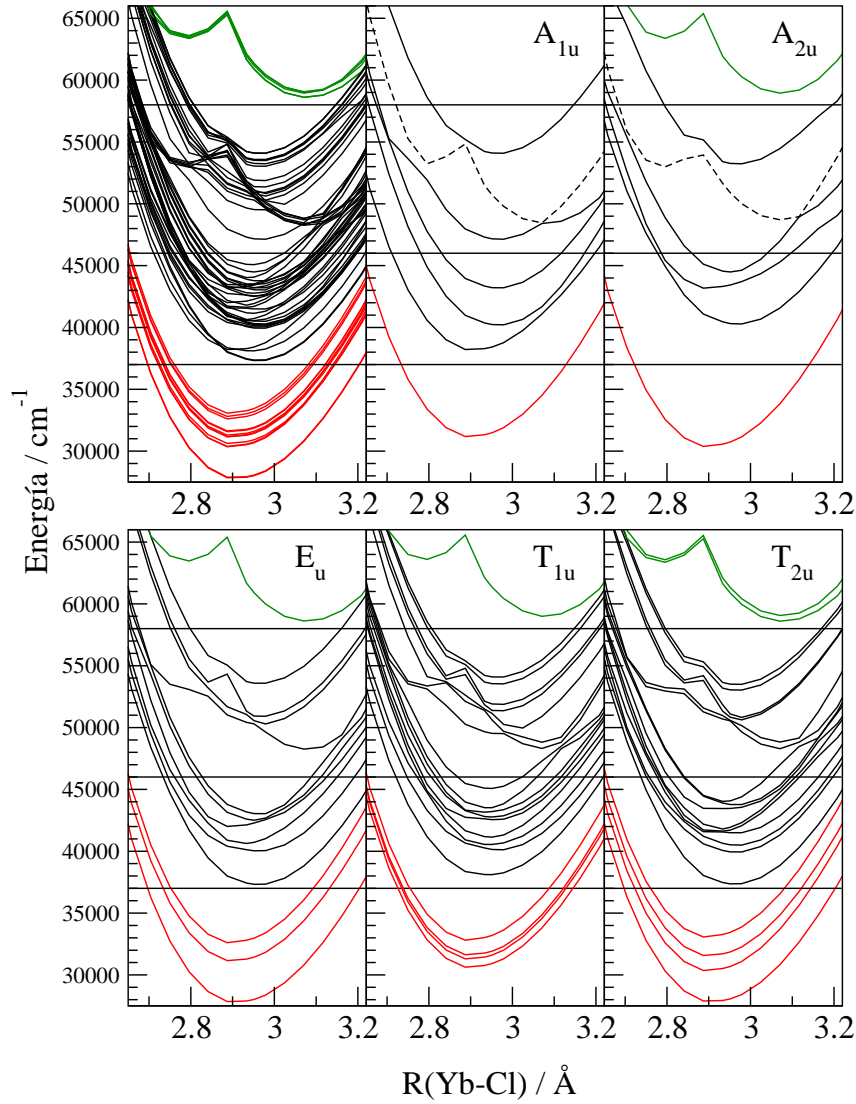


Figura 10.5: Curvas numéricas de energía potencial de los estados excitados del $\text{SrCl}_2:(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ para el modo vibracional de respiración. Se representan todos los estados juntos, arriba-izquierda. Los estados de cada simetría del grupo \hat{O}_h se presentan en las gráficas restantes. Los estados con una configuración dominante se muestran en color [$4f^{13}5d(e_g)^1$ (rojo), $4f^{13}a_{1g}^{\text{YbTE}} - 4f^{13}6s^1$ (verdes)]. Aquellos estados con extensa mezcla configuracional se muestran en negro. Los estados 6 A_{1u} y 5 A_{2u} han sido representados con líneas discontinuas para ayudar en la discusión. Las líneas horizontales auxiliares han sido colocadas a 37000, 46000 y 58000 cm^{-1} .

apreciar estas características en los estados de la Figura 10.5, que se encuentran entre las líneas horizontales auxiliares situadas en 37000 y 46000 cm^{-1} . La interacción de los estados de este conjunto más altos en energía con los de la configuración $4f^{13}(7/2)6s^1$ se da a largas distancias, pero no parece afectar a las características de la estructura de equilibrio: ni a los valores de R_e ni de $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, ni tampoco a la estructura electrónica.

Las deformaciones de las superficies de energía potencial son consecuencia de la interacción configuracional inducida por el acoplamiento espín-órbita entre los estados

$4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})^1$ y los estados con doble mínimo de $[4f^{13}(7/2)a_{1g}^{YbTE}-4f^{13}(7/2)6s^1]$. Estas deformaciones están descritas con más detalle si miramos las curvas de energía de estos estados, cuyos mínimos están entre 47000 y 54000 cm^{-1} , en la Figura 10.5, agrupadas por simetrías, en la zona delimitada por las líneas auxiliares a 46000 y 58000 cm^{-1} . Observamos que hay numerosos cruces evitados debido a que la estructura de doble mínimo de la configuración $[4f^{13}(7/2)a_{1g}^{YbTE}-4f^{13}(7/2)6s^1]$ provoca fuertes interacciones, tanto a larga distancia como a corta, con los estados de la configuración $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})^1$ y con los estados más altos de la configuración $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})^1$.

Hemos dibujado los estados $6A_{1u}$ y $5A_{2u}$ con líneas discontinuas en la Figura 10.5, en las gráficas de las simetrías A_{1u} y A_{2u} , donde, gracias a la menor densidad de estados, podemos observar con claridad los cruces evitados. Como consecuencia, los mínimos de más baja energía tabulados (Tabla 10.3) están seguidos, a distancias cortas Yb-Cl, de barreras de energía (de diferente altura) que llevan a una variedad de formas de las curvas, como un segundo mínimo a corta distancia, o incluso uno o varios hombros. Por tanto, debe tenerse en cuenta la forma de la curva de energía numérica a la hora de juzgar el significado de los parámetros extraídos de las regresiones de la energía frente a los valores numéricos de la distancia Yb-Cl en la zona cercana a los mínimos más bajos para cada estado.

El análisis de las funciones de onda presentado en la Tabla 10.3 indica la estructura electrónica de cada estado a la distancia Yb-Cl en la que se ha calculado. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la estructura electrónica sigue estrechamente los cambios abruptos observados en las superficies de energía potencial. Para ilustrar esto, mostramos el análisis de las funciones de onda de los estados $5A_{1u}$, $6A_{1u}$ y $7A_{1u}$ a diferentes distancias en la Tabla 10.4. Estos estados son también buenos ejemplos de la interacción inducida por el acoplamiento espín-órbita entre los excitones atrapados en la impureza y los estados locales de la impureza que se encuentran a más baja energía, mencionadas anteriormente, tan extendida en esta parte del espectro. Dado que los excitones atrapados en impurezas pueden ser considerados como estados de preionización, debido a que muestran una estructura electrónica relativamente deslocalizada, su contribución a estos estados excitados del Yb^{2+} dopado en SrCl_2 indica que el estado de oxidación divalente es un tanto inestable a energías superiores a 50000 cm^{-1} . Más aún, la interacción de configuraciones, aumentada por el acoplamiento espín-órbita, entre el excitón atrapado en el Yb y los estados locales del Yb^{2+} , da consistencia a la hipótesis de la existencia de cierto tipo de interacción entre centros Yb^{2+} e Yb^{3+} propuesta para explicar la compleja espectroscopia del Yb^{2+} dopado en SrCl_2 ,^{21,143} al mismo tiempo que es compatible con la conclusión de que el espectro de absorción es únicamente debido al Yb^{2+} .²³

Tabla 10.4: Análisis de los estados excitados espín-órbita $5 A_{1u}$, $6 A_{1u}$ y $7 A_{1u}$ a diferentes distancias. Sólo se dan los porcentajes de los estados sin espín-órbita cuyo peso en la función de onda espín-órbita es mayor del 5 %.

		Distancia Yb-Cl (Å)											
		2.70	2.75	2.80	2.84	2.89	2.93	2.95	2.98	3.02	3.07	3.12	
Estado	Componente sin espín-órbita	Porcentajes de las funciones sin espín-órbita											
5A _{1u}	4f ¹³ 5d(t _{2g})												
	1 ¹ A _{1u}				7.56	7.96	8.24	8.41	8.49	8.60	8.79		
	3 ³ T _{1u}				90.46	89.71	89.11	88.65	88.44	88.13	87.55	19.02	
	4f ¹³ a _{1g} ^{YbTE} - 4f ¹³ 6s												
	6 ³ T _{1u}	99.97	99.97									78.35	99.91
6A _{1u}	4f ¹³ 5d(t _{2g})												
	5 ³ T _{1u}					57.78							
	1 ¹ A _{1u}	6.68	7.17			40.05						7.16	9.16
	3 ³ T _{1u}	91.96	91.17									67.98	86.33
	4f ¹³ a _{1g} ^{YbTE} - 4f ¹³ 6s												
	6 ³ T _{1u}				99.97	99.96		99.96	99.96	99.96	99.94	21.61	
7A _{1u}	4f ¹³ 5d(t _{2g})												
	5 ³ T _{1u}	57.41	57.84	57.89	57.84		58.27	58.33	58.42	58.47	58.61	58.63	
	1 ¹ A _{1u}	40.66	40.26	40.23	40.27		39.83	39.77	39.67	39.62	39.47	39.44	
	4f ¹³ a _{1g} ^{YbTE} - 4f ¹³ 6s												
	6 ³ T _{1u}					99.68							

10.7. Conclusiones

Hemos calculado y analizado las curvas de energía potencial y las funciones de onda correlacionadas y con espín-órbita de los estados excitados del $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$ hasta 65000 cm^{-1} por encima del estado fundamental.

Su estructura electrónica parece ser más compleja que la esperada *a priori*, dado que solamente los estados más bajos y más altos en energía tienen un carácter configuracional dominante, mientras que el resto exhibe bastante anarmonicidad y superficies de energía potencial con doble mínimo, con mezclas configuracionales y estructura electrónica dual, respectivamente, debido a la gran cantidad de cruces evitados y la fuerte interacción entre estados.

Los principales factores que gobiernan estas complejas estructuras electrónicas son los siguientes:

- Los desdoblamientos debidos al campo de los ligandos en la capa $5d$ y el acoplamiento espín-órbita de la capa $4f^{13}$ son de la misma magnitud, lo que da lugar a una mezcla configuracional extensa $4f^{13}5d(e_g)^1-4f^{13}5d(t_{2g})^1$ cuando se introducen los efectos de espín-órbita, como era de esperar en base a trabajos previos.^{20,23}
- Los cálculos sin acoplamiento espín-órbita revelan la existencia de estados excitados con curvas de energía potencial con doble mínimo y una estructura electrónica dual, que se encuentran encima de los estados de la configuración $4f^{13}5d(t_{2g})^1$, muy cercanos en energía, cuya existencia es inesperada. Las curvas de energía con doble mínimo son el resultado de cruces evitados entre excitones atrapados en Yb, $4f^{13}a_{1g}^{YbTE}$ (más estables a cortas distancias), y estados localizados de Yb^{2+} , $4f^{13}6s^1$ (más estables a largas distancias). En estos casos, el electrón excitado parece estar o bien localizado fuera de los límites del cluster YbCl_8 , en los seis intersticios vacíos más cercanos en la estructura de tipo fluorita, o bien en el interior de la caja de ligandos Cl_8 , respectivamente. Sus distancias de enlace son similares a las del estado fundamental del $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{3+}$ o las más largas de los estados excitados del $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$, respectivamente.
- El acoplamiento espín-órbita extiende la interacción entre el excitón atrapado en Yb y los estados locales a las regiones de menor energía, induciendo el acoplamiento entre los estados con doble mínimo y estados de las configuraciones $4f^{13}5d(e_g)^1$ y $4f^{13}5d(t_{2g})^1$. Como consecuencia, un gran número de estados excitados espín-órbita muestran anarmonicidades y dos mínimos en sus curvas de energía potencial.

Los excitones atrapados en Yb encontrados en este trabajo son estados de preionización (dado que encontramos que el electrón está todavía enlazado a la impureza) y revelan que el estado de oxidación divalente es inestable a partir de 50000 cm^{-1} , aproximadamente. Su estructura electrónica difiere bastante de la encontrada en U^{4+} dopado en cristales de Cs_2GeF_6 .¹⁴² Mientras que estos últimos pueden ser descritos como estados $5f^17s^1$ muy difusos, los primeros corresponden a estados muy diferentes de los $4f^{13}6s^1$, parecen ser unos nuevos estados excitados, lo que se aproxima más a la idea de un electrón de la

banda de conducción atrapado por la impureza oxidada que interacciona con los estados $4f^{13}6s^1$ y el resto de estados más bajos de la impureza, provocando cruces evitados.

La estructura electrónica dual (excitón atrapado en Yb—estado local de la impureza) y con doble mínimo puede ser vista como una expresión de la hipótesis de la interacción entre centros Yb^{3+} e Yb^{2+} propuesta para entender la compleja espectroscopía de este material en trabajos previos.^{21,143}

10.8. Conclusions

We have calculated and analyzed the spin-orbit, correlated wave functions and potential energy surfaces of excited states of Yb^{2+} -doped SrCl_2 crystals up to 65000 cm^{-1} above the ground state. Their electronic structures appear to be more complex than expected so that only the lowest and highest spin-orbit states have a dominant configurational character whereas the rest exhibit fairly anharmonic and double-well potential energy surfaces with mixed and dual electronic structure, respectively, due to extensive avoided crossings and interactions.

The main factors governing these complex structures are the following:

- The splittings due to ligand field on the $5d$ and spin-orbit within the $4f^{13}$ shells have similar magnitude, which results in extensive $4f^{13}5d(e_g)^1 - 4f^{13}5d(t_{2g})^1$ configurational mixing when spin-orbit coupling is introduced in the calculations, as expected on the bases of previous works.^{20,23}
- The calculations without spin-orbit reveal the existence of excited states with double-well potential energy curves and dual electronic structure lying above and very close in energy to the $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ manifold, whose occurrence was unexpected. The double-well energy curves result from avoided crossings between $4f^{13}a_{1g}^{\text{YbTE}}$ Yb-trapped exciton states (more stable at short Yb–Cl distances) and $4f^{13}6s^1$ states (more stable at long Yb–Cl distances); their excited electron appears to be significantly localized outside the YbCl_8 volume, on the six next nearest empty interstitial sites of the fluorite-type structure, or within the YbCl_8 unit, respectively; and their bond lengths appear to be very close to that of the Yb^{3+} -doped SrCl_2 ground configuration or the longest of all excited states of the Yb^{2+} -doped crystal, respectively.
- Spin-orbit spreads the interaction between Yb-trapped excitons and local impurity states to lower energy regions by inducing the coupling between the double-well states with lower lying members of the $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ and $4f^{13}5d(e_g)^1$ manifolds; in consequence, a number of spin-orbit excited states show anharmonic and double-well energy curves.

The Yb-trapped excitons found in this work are preionization states (as the electron is found to be still bound to the impurity) and reveal that the divalent oxidation state is unstable, to some extent, above 50000 cm^{-1} . Their electronic structure is fairly different from the impurity-trapped excitons found in U^{4+} -doped Cs_2GeF_6 crystals.¹⁴² Whereas the latter can be described as very diffuse $5f^{17}s^1$ states, the former are very different from the $4f^{13}6s^1$ states; rather, they appear to be new excited states which suggest, more closely, the idea of a conduction band electron trapped by the oxidized impurity, which, in addition, interact with $4f^{13}6s^1$ and other lower impurity states, avoiding crossings.

The double-well and dual electronic structure (Yb-trapped exciton – impurity state) characteristics of many excited states can be viewed as an expression of the hypotheses of interaction between Yb^{2+} and Yb^{3+} centers proposed to understand the complex spectroscopy of this material in previous works.^{21,143}

10.9. *Yb^{2+} doped SrCl_2 : Electronic structure of impurity states and impurity-trapped excitons*

- Yb^{2+} doped SrCl_2 : Electronic structure of impurity states and impurity-trapped excitons

G. Sánchez-Sanz, L. Seijo and Z. Barandiarán

J. Chem. Phys, in press.

Yb²⁺-doped SrCl₂: Electronic structure of impurity states and impurity-trapped excitons.

Goar Sánchez-Sanz,¹ Luis Seijo,^{1,2} and Zoila Barandiarán^{1,2}

¹*Departamento de Química, C-XIV Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain*

²*Instituto Universitario de Ciencia de Materiales Nicolás Cabrera,
Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain**

(Dated: July 12, 2010)

Abstract

First principles electronic structure calculations of the excited states of Yb²⁺-doped SrCl₂ crystals up to 65000 cm⁻¹ reveal the existence of unexpected excited states with double-well potential energy surfaces and dual electronic structure lying above and very close in energy to the 4f¹³5d manifold, with which they interact strongly through spin-orbit coupling. The double-well energy curves result from avoided crossings between Yb-trapped exciton states (more stable at short Yb–Cl distances) and 4f¹³6s impurity states (more stable at long Yb–Cl distances); the former are found to be pre-ionization states in which the impurity holds the excited electron in close lying empty interstitials located outside the YbCl₈ moiety. Spin-orbit coupling between the double-well states and lower lying 4f¹³5d impurity states spreads the dual electronic structure character to lower energies and, hence, the instability of the divalent oxidation state is also spread. To some extent, the dual electronic structure (impurity-trapped exciton – impurity state) of some excited states expresses and gives support to hypotheses of interaction between Yb²⁺ and Yb³⁺ pairs proposed to understand the complex spectroscopy of the material and conciliates these hypotheses with interpretations in terms of the existence of only one type of Yb²⁺ defect. The results presented confirm the presence of impurity states of the 4f¹³6s configuration among the 4f¹³5d manifolds, as proposed in the literature, but their energies are very different from those assumed. The Yb-trapped excitons found in this chloride host can be seen as precursors of the luminescent Yb-trapped excitons characterized experimentally in the isomorphous SrF₂ crystals.

I. INTRODUCTION

The study of the energy levels of the $4f^{N-1}5d$ configuration of lanthanide containing materials has become a priority line of research due to their applications in solid state lighting,¹ lasers,² and other type of devices of technological significance. They are known to occur at much higher energies in the trivalent series (Ln^{3+}) than in the divalent series (Ln^{2+}) and this complementarity makes them even more attractive. As a result, the number of research reports showing increasingly sophisticated experimental studies, which reveal an underlying complex electronic structure and rich luminescent properties, is growing. Very often, as in the case of Yb^{2+} -doped SrCl_2 crystals, the spectroscopic properties of these materials were studied for the first time in the 1960s and 1970s,³⁻⁵ with basic research points of view, to be almost completely ignored later on until the last few years, when they are being reinvestigated using advanced experimental techniques with the purpose of finding new and efficient materials for technological applications often related to energy handling and savings.⁶ This renewed effort demands theoretical tools whose credit is comparable to the capabilities of nowadays experimental spectroscopy methods and whose ability to predict may help to guide and narrow the experimental search by building up new and more accurate models of their complex electronic structures. Consequently, we are conducting in our laboratory a number of *ab initio* quantum chemical studies of the electronic structure of the excited states of Ln^{3+} and Ln^{2+} -doped crystals to give unbiased non-empirical interpretations of the (expected and unexpected) electronic structures of the excited states of interest in basic and applied research.

This is particularly timely because theoretical interpretations within the framework of empirical crystal field theory (CFT) alone are very limited for several reasons. On the one hand, the $4f^{N-1}5d$ manifolds are usually very dense, very sensitive to chemical bonding, and only rarely is their vibrational structure unmasked for one or a few states, all of which makes the determination of crystal field parameters difficult, if not arbitrary, which often results in successive reassignments. On the other hand, the domain of CFT is basically confined to states of the $4f^N$ configuration and, with more difficulties, of the $4f^{N-1}5d$ configuration, so that spectral features associated with other electronic structures, which CFT can neither calculate nor predict, are either addressed resorting to related systems (typically, the free ions) or are catalogued as anomalous even when they are often found in the materials,

which indicates to what extent the theory has actually confined the way of thinking on their electronic structures. Yb^{2+} -doped SrCl_2 and SrF_2 crystals are good examples of all this, as explained next.

The absorption spectrum of $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$ was measured by D. S. McClure and collaborators (Ref. 3) at very low temperature in the 1960s and interpreted in the framework of crystal field theory. This pioneering work was capable of detecting 12 peaks assigned to $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$ transitions. It pointed out an extensive configuration interaction between the $4f^{13}5d(e_g)$ and $4f^{13}5d(t_{2g})$ excited manifolds of Yb^{2+} in this cubic, fluorite-type crystal, induced by the comparable size of the spin-orbit coupling in the $4f^{13}$ shell and ligand field effects in the $5d$ shell. A study of photoluminescence spectra by the same group followed, which showed a highly complex luminescence behavior when the material was excited by near-ultraviolet radiation. This was not fully understood and raised the possibility of interaction between Yb^{2+} and Yb^{3+} centers.⁴ The absorption spectrum was reinvestigated shortly after and a new, drastically different assignment was proposed by E. Loh (Ref. 5) on the basis of CFT, which assumed a much stronger crystal field splitting and the existence of three different types of Yb^{2+} sites and of $\text{Yb}^{2+}-\text{Yb}^{3+}$ pairs. Much more recently, the absorption and emission spectra of Yb^{2+} -doped SrCl_2 were investigated again experimentally and with crystal field theory.⁶ The absorption peaks observed in Ref. 3 were reassigned as a result of new CFT calculations which invoke the co-participation of the (low-lying) $4f^{13}6s$ configuration and rule out the existence of several Yb^{2+} centers suggested by Loh. The assignment of some peaks to the $4f^{13}6s$ configuration was done by inspection in Ref. 6, so that their energies match those of the $4f^{13}6s$ states in the Yb^{2+} free ion;⁷ these peaks were left out of the crystal field fitting and of the calculation of the $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$ transitions, which reduced the root mean square deviations between experimental and CFT transition energies.⁶ The study of the emission spectra at different temperatures deserved much attention in Ref. 6 and concluded that part of the emission bands detected in Ref. 4 do not belong to Yb^{2+} . Altogether, the detailed assignment and understanding of the absorption and emission spectra cannot be considered a solved and closed matter.

It is remarkable that the emission spectrum of Yb^{2+} changes drastically when the ion is doped in isomorphous SrF_2 instead.^{8,9} In this case, it consists of two emission bands. One of them appears in the blue and is understood as the emission from the first $4f^{13}5d$ excited state; it roughly corresponds to the first absorption band of the material. The second

emission occurs in the red and was called “anomalous” when it was observed for the first time⁸ because it is shifted by 2 eV from the first absorption band and is extremely wide; this emission is still called the anomalous emission of Yb^{2+} and similar signals have been detected in other hosts and are also produced by other divalent lanthanides, particularly by Eu^{2+} . They have been recently reviewed.¹⁰ Other reasons why the red band was called and is still called anomalous are that it falls out of the framework and model that has been created for lanthanide ions in crystals using crystal field theory and because the electronic structure of such an excited state cannot be described nor predicted from it. Nevertheless, McClure and collaborators transcended the model and, from experiments alone, envisaged and described, with surprising precision, the characteristics of the electronic structure of the excited state responsible for the anomalous luminescence.⁸ They called the excited state an “impurity-trapped exciton” since “it consists of a bound electron-hole pair with the hole localized on the impurity and the electron on nearby lattice sites”; furthermore, they predicted that the Yb–F bond length of such excited state should be close to that corresponding to the oxidized Yb^{3+} impurity.⁸

Taking all this into account, a number of questions arise such as: (i) whether impurity-trapped excitons exist also in the chloride and, if they do, how is their electronic structure and at what energies do they lie; (ii) whether the $\text{Yb}^{2+} 4f^{13}6s$ states are in the SrCl_2 solid at similar energies above the ground state as in the free Yb^{2+} ion; (iii) how do impurity-trapped excitons and $4f^{13}6s$ states affect the expected location of the $4f^{13}5d$ configurations above the ground state; and (iv) what is their role in the interpretation of the spectroscopy of the $\text{SrCl}_2\text{:Yb}^{2+}$ material. From the theoretical point of view, these questions can only be addressed if the theoretical model used is capable of generating both the expected and the anomalous electronic structures at once and from first principles alone. The objective of this paper is to answer the first three questions formulated above and to start the analyses implied by the fourth by means of wave function based first-principles calculations on $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ clusters embedded in SrCl_2 . We present wave functions and energy curves of the excited states up to 65000 cm^{-1} . Their analyses indicate that impurity states of the $4f^{13}5d$ and $4f^{13}6s$ configurations coexist with unexpected impurity-trapped excitons and that they all interact strongly through spin-orbit, which spreads the characteristics of the unexpected electronic structures to energies involved in the experimental spectroscopy. The analyses show that the electronic structure of Yb^{2+} -doped SrCl_2 is far more complex than

expected from the available CFT empirical calculations to the point that only the lowest and the highest spin-orbit states found have a dominant single configurational character, whereas the rest exhibit mixed and dual electronic structures with extensive interactions and avoided crossings which result in fairly anharmonic and double-well potential energy surfaces. The main factors governing these complex interactions are extracted from the analyses presented in this paper and the main spectral features are addressed. The detailed absorption/emission spectroscopical analysis that emerges from the present calculations and its comparison with available experimental spectra are presented in a second paper.¹¹

II. DETAILS OF THE CALCULATIONS

Since this paper is focused on describing in detail the wave functions and potential energy surfaces of the ground and excited states which are relevant for the spectroscopic properties of the Yb^{2+} -doped SrCl_2 material, we chose to use first-principles or *ab initio* quantum chemistry embedded cluster methods based on wave functions, because one of their strengths is their capability to calculate the potential energy surfaces of excited states of f -elements in solids, and another one is their ability to predict and model “unexpected” electronic structures (such as impurity-trapped excitons), if they exist in the material, in addition to “expected” electronic structures (such as states of $4f^N$, $4f^{N-1}5d$, or $4f^{N-1}6s$ configurations). Both capabilities are associated with the combination of molecular methods based on multireference wave functions^{12–16} able to represent spin-orbit coupling and other relativistic effects,^{17,18} with methods capable of representing quantum mechanical interactions between the cluster and the crystalline environment surrounding the point defect.^{18,19} The methods have been described in their references and applications of them are readily found in the literature; therefore, we only give here the details necessary to reproduce the present calculations and to follow the text.

Yb^{2+} is supposed to substitute for Sr^{2+} ions in the cubic SrCl_2 crystal (ions and interstitial sites of the fluorite-like crystal, which are relevant for the discussions contained in this paper, are shown in Fig. 1). The defect is modelled by $(\text{YbCl}_8)^{6-}$ and $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ cubic clusters subjected to the effects of the surrounding SrCl_2 crystal ions. Relativistic core *ab initio* model potentials (AIMP) have been used to represent the $[\text{Kr}]$ core of Yb²⁰ and the $[\text{Ne}]$ cores of Cl;²¹ the corresponding Yb valence Gaussian basis set $(14s10p10d8f)$,²² supplemented

with three g -type functions that give maximum radial overlap with the $4f$ atomic orbital, is contracted as $[6s5p6d4f1g]$; the Cl basis set used, $(7s7p1d)/[3s4p1d]$, includes one d -type polarization function²³ and one p -type diffuse function for anions;²⁴ the AIMP and basis sets used for Sr are described in Sec. III A. The embedded cluster Hamiltonian includes the AIMP embedding potentials obtained in this work to represent the Sr^{2+} and Cl^- ions located at their cubic crystal structure sites (Group 225, $Fm\bar{3}m$, $a_0 = 6.9744 \text{ \AA}$ ²⁵); the potentials were obtained by performing self-consistent embedded Sr^{2+} and Cl^- ions calculations at the Hartree-Fock level on the perfect host crystal as described in Ref. 18. All the ions located within a cube of length $4a_0$, centered at the impurity site, have been represented by AIMPs; point-charges have been used for the rest of ions located within a cube of length $7a_0$; fractional charges have been assigned to those located at the faces, edges, or corners of the outermost cube, following Evjen's method.²⁶

Electron correlation and spin-orbit coupling have been combined following a two-step method.^{27,28} In a first step, state-average complete active space self consistent field calculations (SA-CASSCF)¹² are performed using the spin-orbit free relativistic Wood-Boring AIMP Hamiltonian.¹⁷ The active space used for the excited states results from distributing the 14 open-shell electrons in 13 active molecular orbitals with main character Yb $4f$, $5d$, and $6s$, which transform according to the a_{2u} , t_{1u} , t_{2u} , e_g , t_{2g} , and a_{1g} O_h point group irreducible representations. This space is the standard choice for a lanthanide²⁹ and generates about 10^5 configuration state functions in the D_{2h} point group in which the calculations were actually done. The molecular orbitals have been optimized in four separated SA-CASSCF calculations which minimize the average energy of: one ${}^3A_{1u}$, two ${}^3A_{2u}$, and three 3E_u states; six ${}^3T_{1u}$ and five ${}^3T_{2u}$ states; and similarly for the spin singlets. These calculations are referred to as CASSCF($4f,5d,6s$) in the next Sections. For the ground state, the molecular orbitals were optimized in the single configuration $4f^{14-1}A_{1g}$ closed shell. Alternatively, much simpler restricted active space SCF calculations (RASSCF) have been done in the 3A_u D_{2h} symmetry block (which includes the ${}^3A_{1u}$, ${}^3A_{2u}$, and 3E_u , O_h symmetry blocks) including one more a_{1g} active orbital and restricting the occupations so that 13 electrons are distributed in the a_{2u} , t_{1u} , t_{2u} , active orbitals, whereas only one electron can occupy the remaining e_g , t_{2g} , a_{1g} , and a_{1g}' active orbitals; the state average of these RASSCF calculations was extended so as to include one more root of ${}^3A_{2u}$ symmetry. These RASSCF calculations have only been used to demonstrate the avoided crossings discussed in Sec. III A 3. Dynamic electron correlation

has been taken into account using the SA-CASSCF wave functions in subsequent multistate second-order perturbation theory calculations (MS-CASPT2),^{13–16} where all 96 valence electrons were correlated; these calculations are referred to as MS-CASPT2(Cl64,Yb32). (It should be noted that the manifolds of excited states of f -elements are usually very dense and can lead to strong interactions and avoided crossings, as shown here. In cases similar to these, the MS-CASPT2 method has been shown to be a better alternative than the single-state (SS) CASPT2 method, because it allows for the mixing between SA-CASSCF wave-functions at the second-order perturbation level through an effective Hamiltonian.^{15,16,30}) A level shift of 0.1 au has been used in all intermediate SS-CASPT2 calculations to avoid the presence of intruder states.³¹ The program MOLCAS has been used for these calculations.³² In a second step, the full Wood-Boring AIMP Hamiltonian,¹⁷ which includes the spin-orbit coupling operator (scaled by a factor of 0.9, as proposed in Ref. 33), has been used to perform double-group spin-orbit configuration-interaction (CI) calculations. The shifting operator included in this Hamiltonian, the so-called spin-free-state-shifting (sfss) operator,²⁷ transports the dynamic electron correlation effects retrieved at the spin-orbit free MS-CASPT2(Cl64,Yb32) level onto the smaller configurational space used in the spin-orbit CI calculations. This smaller space is formed by the $4f^{13}5d$ and $4f^{13}6s$ multireference plus all single excitations from the $4f$, $5d$, and $6s$ molecular orbitals to the virtual orbitals. Given that avoided crossings between states of the same symmetry were found to occur at different geometries in the MS-CASPT2 and in the smaller configurational space used in the spin-orbit CI calculations, the shifting parameters were carefully assigned by inspecting the electronic structure of the respective wave functions; in this way a correspondence between the states of the large and small spaces is established that obeys a criterium of maximum overlap rather than a criterium of energy order; the procedure followed has been described in detail elsewhere.²⁸ We refer to these calculations as sfss-SO-CI; they have been done using the EPCISO program.³⁴ All AIMP data (for embedding and/or for cores) and valence basis sets can be found in Ref. 35.

III. RESULTS AND DISCUSSION

As we will see, the complexity of the electronic structure of Yb²⁺-doped SrCl₂ stems from two factors: On the one hand, the splittings due to ligand field effects on the $5d$ shell

and spin-orbit interactions within the $4f^{13}$ shell have similar magnitude, which results in extensive $4f^{13}5d(e_g) - 4f^{13}5d(t_{2g})$ configurational mixing, as expected.^{3,6} On the other hand, the states of the $4f^{13}6s$ configuration, which lie above the $4f^{13}5d(t_{2g})$ manifold and close in energy to it, exhibit unexpected double-well potential energy curves with dual electronic structure, which spin-orbit interaction spreads, affecting the wave functions and energy curves of lower lying electronic states. In order to unravel the final picture and identify the dominant factors, we analyze, in the next three subsections, the results of the methodological sequence: basic bonding interactions (Sec. III A), dynamic correlation (Sec. III B), and spin-orbit coupling (Sec. III C). In each case, the prominent methodological features and their physical meaning are highlighted, and their effects on the results are discussed. In all cases the effects of quantum mechanical embedding due to the SrCl_2 host and scalar relativistic effects are included in the calculations of wave functions and potential energy surfaces.

A. Basic bonding interactions: CASSCF calculations.

At the CASSCF level of methodology, only basic bonding interactions are modelled. On the one hand, the molecular orbitals of the $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ cluster are expanded in terms of very flexible atomic basis sets, which allow for optimal mixings and deformations; on the other hand, the many-electron wave functions, are expanded in terms of a number of excited configurations involving the relevant open-shells of the material, which lie relatively close in energy and are allowed to interact in order to incorporate non-dynamic or static correlation between the valence open-shell electrons. At this stage, however, the energy of the excited states cannot be expected to be very precise since the dynamic correlation between the electrons is not well described. For this reason, the large energy difference between the $4f^{14}$ ground state and the excited states is not reproduced at this level of theory, as we will comment further in Sec. III B. Yet, the basic bonding and embedding interactions built in the CASSCF results usually give a very useful semiquantitative picture of the electronic structure. In the case of Yb^{2+} -doped SrCl_2 , this picture is presented in Table I and in graphs (a) and (d) of Fig. 2.

The expected ligand field effects associated with bonding within the cubic $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ cluster and interactions with the SrCl_2 embedding are clearly visible in Table I and Fig. 2 (a), where the lowest excited states can be grouped in two manifolds of nearly parallel energy

curves and main configurational character $4f^{13}5d(e_g)$ (ten levels) and $4f^{13}5d(t_{2g})$ (eighteen levels), in increasing energy order, whose bond lengths appear at shorter (3.041 Å) and longer (3.095 Å) values than the ground state bond length (3.076 Å), respectively, as it is usually found in f -element ions doped in crystals.^{36,37} The peculiar shape of the energy curves of the states of the $4f^{13}6s$ configuration is also visible in Fig. 2 (a) and (d). They appear to have a long distance minimum at about 3.202 Å, a shoulder close to 2.9 Å, and significant configurational interaction with the highest members of the $4f^{13}5d(t_{2g})$ manifold at shorter distances deforming their potential energy surfaces. This interaction is particularly strong among 5^1T_{1u} and 6^1T_{1u} which also interact strongly at larger distance, so that two avoided crossings occur close to 2.84 and 3.07 Å that can be observed in detailed in graph (d) of Fig. 2, where only the ground state and all $^1T_{1u}$ excited states are plotted.

The shoulder was initially observed in the CASSCF curves of the highest states obtained using the smaller $(YbCl_8)^{6-}$ embedded cluster and the $Yb(14s10p10d8f3g)/[6s5p6d4f1g]$ and $Cl(7s7p1d)[3s4p1d]$ basis set described in Sec. II. Inspection of the wave functions at different Yb–Cl distances showed a significant change in electronic structure at either side of the shoulder, going from a localized $4f^{13}6s$ state at the longer Yb–Cl distances, to an impurity-trapped exciton analogous to that found in U^{4+} -doped Cs_2ZrCl_6 (Ref. 38) at the shorter distances. Given that the wave functions of impurity-trapped excitons have been shown to be somewhat delocalized,³⁸ we investigated the effects of enlarging the cluster and basis set sizes in two different ways in an attempt to reach a description of the two electronic structures (excitonic and local) reasonably close to convergence, as we comment below. It should be noted that the results presented in Table I and Fig. 2 correspond to the optimal choice of cluster and basis set investigated and therefore, can be considered reasonably close to convergence, as shown next.

1. *Delocalization towards Sr next neighbours.*

Following the experience gathered in the theoretical study of impurity-trapped excitons of U^{4+} -doped Cs_2ZrCl_6 ,³⁸ we enlarged the $(YbCl_8)^{6-}$ cluster so as to include the next 12 Sr^{2+} cations located at their $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ next nearest neighbor sites in the $SrCl_2$ structure, in which Yb occupies the (0,0,0) site (see Fig. 1). Whereas all the occupied orbitals of the Sr^{2+} ions of the $(YbCl_8Sr_{12})^{18+}$ cluster were kept frozen and represented by the AIMP

embedding potential obtained for Sr^{2+} ions in the SrCl_2 crystal, the $4p$ occupied orbitals and empty $5s$ orbitals were used as valence basis set at these centers contracted as $[\text{ns}1p]$. The role of the $4p$ orbitals is to allow the molecular orbitals of the enlarged cluster to be orthogonal to the occupied and frozen Sr $4p$.¹⁸ The role of the empty $5s$ orbitals is to enable delocalization of the cluster molecular orbitals towards the Sr sites if needed by the electronic structure. (These atomic orbitals were obtained performing one-electron calculations on the $5s - ^2S$ state of Sr^+ using the 11s primitive Gaussian basis functions of Sr from Ref. 21 plus an additional primitive with orbital exponent 0.01; the resulting 12s basis set was not contracted.)

The effects of splitting the Sr $5s$ atomic functions were investigated by allowing n to vary from 1 to 5; this leads to a series of $[1s1p]$ to $[5s1p]$ $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ embedded cluster calculations. In all cases, the vertical transition energies to states representative of the $4f^{13}5d(e_g)$, $4f^{13}5d(t_{2g})$, and $4f^{13}6s$ manifolds were calculated at several Yb–Cl distances (shorter and longer than the distance at which the shoulder was observed); we show here only the short distance $[\text{R}(\text{Yb}-\text{Cl})=2.75 \text{ \AA}]$ results (see Table II and Fig. 3) because the effects were found to be negligible in the long distance calculations for all the transition energies mentioned. The effects of cluster and basis set extensions at 2.75 Å appear to be insignificant for all representative states other than the 2^3A_{2u} .

The above results show that delocalization is only useful for the 2^3A_{2u} state when the Yb–Cl distance is shorter than that of the shoulder and that delocalization of its electronic structure results in stabilization of its relative energy.

2. *Delocalization towards interstices.*

The YbCl_8 moiety is surrounded by six empty interstices at $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, forming an octahedron around the Yb impurity in the fluorite-type SrCl_2 crystal (see Fig. 1). We have investigated the effects of locating basis functions at these empty sites in $(\text{YbCl}_8)^{6-}$ embedded cluster calculations. In particular, we have added n s -type primitive Gaussian functions which have been taken from the Sr(12s) set referred above. We have used the last and most diffuse Gaussian ($n=1$) of the Sr(12s) set, the two last and most diffuse Gaussians ($n=2$), and so on, to increase the flexibility of the cluster molecular orbitals and their ability to spread electronic density towards the interstices if required by the electronic structure. (The orbital

exponents of the Gaussians actually used are: 0.01, 0.02213, 0.05368, 0.31560, 0.70008). The calculations have been done on the same states at the same Yb–Cl distances as in Sec. III A 1. Again, we found that the basis set extensions were not needed at the long distance regime; therefore, we only show the short distance results in Table II and Fig. 3.

Delocalization towards the interstices appears to be demanded only by the electronic structure of the $2\ ^3A_{2u}$ state at the short distance regime (last column in Table II and bullets in Fig. 3). This delocalization channel is found to be far more efficient in stabilizing the relative energy of the $2\ ^3A_{2u}$ than delocalization towards Sr sites. The stabilization appears to be converged for $n=4$.

3. *Charge leak across the YbCl_8 boundaries.*

Finally, we combined the two previous extensions by calculating the transition energies on the enlarged cluster $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ using the $[1s1p]$ and $[5s1p]$ bases at the Sr sites, and the $[4s]$ basis set at the interstices. The results corresponding to the short distance are presented in Table II and Fig. 3. Once more, the small effects on the transition energies to the states representative of the $4f^{13}5d(e_g)$ and $4f^{13}5d(t_{2g})$ manifolds, at short and long distances, and to the representative of the $4f^{13}6s$ configuration, at longer distance than the shoulder, revealed their localized nature. On the contrary, the results of the $2\ ^3A_{2u}$ state at 2.75 Å show its delocalized nature. Interestingly, the stabilizations tabulated indicate again that the electronic structure of the $2\ ^3A_{2u}$ prefers to spread its charge density across the faces of the Cl_8 cube towards the interstices, rather than across its edges towards the empty Sr orbitals. Furthermore, their convergence with basis set extensions suggests that, although part of the electronic density is spilled onto the surroundings of the YbCl_6 defect cluster, it is not detached from it. This is one of the reasons to identify this type of electronic structure with an impurity-trapped exciton.

Even though the preferred channel for delocalization is that connecting the Yb impurity with the interstices along (1,0,0) directions, we decided to keep the Sr channels [along (1,1,0) directions] opened with the minimal basis set $[1s1p]$ and all the calculations we present in this paper have been done in the $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ embedded cluster using the $\text{Yb}(14s10p10d8f)/[6s5p6d4f1g]$, $\text{Cl}(7s7p1d)/[3s4p1d]$, $\text{Sr}(12s10p)/[1s1p]$, $\text{Interstitial}[4s]$ basis, which amounts 320 basis functions. Finally, we checked the convergence of the combined

basis sets at the MS-CASPT2 level. The basis set effects are very similar to those we have just discussed at the CASSCF level; the values of the vertical transition to 2^3A_{2u} at $R(\text{Yb-Cl})=2.75 \text{ \AA}$ and their change are the following: Without basis set extensions: 59500 cm^{-1} (0); with $\text{Sr}[1s1p]$ and Interstice[4s]: 50300 cm^{-1} (-9200); with $\text{Sr}[5s1p]$ and Interstice[4s]: 49400 cm^{-1} (-10100).

In order to visualize the extent and topology of the charge spill, when it occurs, we have plotted the a_{1g} active molecular natural orbital of the 2^3A_{2u} state in Fig. 4 at the two Yb-Cl distances indicated with vertical bars in the potential energy surface of plot (a). The $6s$ natural atomic orbital of the $4f^{13}6s-^3F_u$ excited state of Yb^{2+} ion in the gas phase has also been plotted to set a reference [plot (b)]. We have chosen the diagonal plane of the Cl_8 cube so that the distribution of the natural orbital around two interstices (marked Int in the plots) and two Sr next neighbors, which are in plane, can be observed (see Fig. 1).

The delocalized/localized nature of the a_{1g} active molecular orbital can be deduced from Fig. 4 by comparing the plots (c) and (d), respectively, with the Yb- $6s$ atomic orbital (b). The resemblance of the molecular and atomic orbitals at $R(\text{Yb-Cl})=3.18 \text{ \AA}$ is evident and this allows referring to this cluster orbital as the Yb- $6s$; conversely, it is so distorted at 2.75 \AA that it cannot be associated with the Yb- $6s$ orbital and we will refer to it as the a_{1g} active orbital of an Yb-trapped exciton, a_{1g}^{YbTE} , as we explain below. Its delocalization is quite evident and the charge leak across the YbCl_8 boundaries, preferentially across the faces, towards the interstices, is clear, which suggests that the charge delocalization occurs in such a way that proximity to the chlorines is avoided. As a matter of fact, the natural orbital shows a node at the cluster boundaries in the plane plotted. (It should be mentioned that the results shown here at 2.75 and 3.18 \AA are representative of the abrupt change in electronic structure that occurs at other Yb-Cl distances at either side of the shoulder.)

This picture, together with the energy stabilization observed at short Yb-Cl distance, suggest the following evolution of interactions along the energy curve of 2^3A_{1u} : When the $4f$ electron is excited to the very diffuse Yb- $6s$ orbital [Fig. 4, (b)] the interactions with the Cl_8 ligands cage and with the rest of the crystalline environment results in strong electron-electron repulsions which raise the energy of the $4f^{13}6s$ state relative to the free-ion energy and to other more localized excited states, as discussed in Ref. 39. This results in a very excited potential energy surface and long impurity-ligand bond length, as shown by the CASSCF results of Table I and Fig. 2. However, when the Yb-Cl distance decreases below a

critical distance of about 2.9 Å, electron-electron repulsion is abruptly reduced by the charge leaked from the Yb-6s to the a_{1g}^{YbTE} orbital, where the excited electron, mainly localized on the $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ interstices, is still bound to the Yb $4f^{13}$ subshell (or, in other words, to the Yb 4f hole) in a preionization state. This sudden stabilization of the excited state energy below a critical distance is observed as a shoulder in the energy curve.

All together, the shoulder and the $Yb-6s \rightarrow a_{1g}^{YbTE}$ redistribution of charge shown by the calculations indicate that an avoided crossing between two ${}^3A_{2u}$ electronic states with very different electronic structures occurs at a critical distance of 2.9 Å. [This avoided crossing has been calculated in detail with simpler restricted active space self-consistent field calculations, RASSCF, described in Section II, because calculating one additional state with one additional a_{1g} active orbital was extremely demanding. The result is shown in the inset of Fig. 2 (a) for the ${}^3A_{2u}$ symmetry. The same applies to all the states showing a shoulder]. One of the ${}^3A_{2u}$ states is the $4f^{13}6s-{}^3A_{2u}$ state, which is more stable at $R(Yb-Cl) > 2.9$ Å; the other one is the $4f^{13}a_{1g}^{YbTE}-{}^3A_{2u}$ state, which is more stable at $R(Yb-Cl) < 2.9$ Å; they only appear to interact at the avoided crossing critical distance. Furthermore, an analogous avoided crossing occurs at even shorter Yb-Cl distance between the $4f^{13}5d(t_{2g})-{}^3A_{2u}$ and $4f^{13}a_{1g}^{YbTE}-{}^3A_{2u}$ states which is accompanied, in this case, by $Yb-5d(t_{2g}) \rightarrow a_{1g}^{YbTE}$ redistribution of charge.

The main reason to identify as “Yb-trapped excitons” the $4f^{13}a_{1g}^{YbTE}-{}^3,1\Gamma$ ($\Gamma=A_{2u}, T_{1u}, T_{2u}$) electronic states which avoid crossing the $4f^{13}6s$ states, is that their electronic structure corresponds very closely to the type of excited state envisaged by McClure and Pédrini in Ref. 8, which the authors described as follows: “The excited state ... could be called an impurity-trapped exciton, since it consists of a bound electron-hole pair with the hole localized on the impurity and the electron on nearby lattice sites”.

The results of the CASSCF calculations indicate that the flexibility of the basis sets used (even before the extensions discussed) allows one to detect interactions and avoided crossings between the local excited states of the $4f^{13}5d$ and $4f^{13}6s$ manifolds and impurity-trapped exciton states by the occurrence of shoulders in the energy curves of the former, accompanied by visible deformations of the active molecular orbitals at either side of the shoulder. This feature allows us to conclude with reasonable confidence that the only impurity trapped exciton states interacting with the local manifolds of Yb^{2+} -doped $SrCl_2$ correspond to the $4f^{13}a_{1g}^{YbTE}-{}^3,1\Gamma$ manifold ($\Gamma = A_{2u}, T_{1u}, T_{2u}$).

As we discuss next, it is only when the correlation between interacting electrons is properly described that the excitonic electronic structure becomes stable and the $4f^{13}6s$ energy curves with shoulders become double-well potential energy surfaces.

B. Dynamic correlation: MS-CASPT2 calculations.

The correct description of the correlation in the movement of pairs of electrons occupying molecular orbitals of mainly Yb- $4f$ character is more demanding than that of $4f$ - $5d$ and $4f$ - $6s$ electron pairs because, given the different radial extent and angularity between the $4f$ and the $5d$ and $6s$ shells, the electron pairs are naturally further apart in the latter two cases. Consequently, the precision of the energy differences between the $\text{SrCl}_2\text{:Yb}^{2+} 4f^{14}$ ground state and the states of the $4f^{13}5d$ and $4f^{13}6s$ manifolds, which are dominated by the excitation of an electron from the $4f$ to the $5d$ and $6s$ shells, respectively, depend strongly on a correct description of the differential dynamic correlation corrections, which stabilize the $4f^{14}$ ground state more strongly. This relative stabilization can be observed in the results of the MS-CASPT2 calculations of Table I and Fig. 2 (b) and (e), and it is responsible for widening the energy gap between the ground state and the remaining excited states from 2000 cm^{-1} (CASSCF result) to about 32000 cm^{-1} (MS-CASPT2 result). On the average, dynamic correlation increases the energy differences between the ground state and the states of the $4f^{13}5d(e_g)$, $4f^{13}5d(t_{2g})$, and $4f^{13}6s$ manifolds quite uniformly, by about 29600, 30000, and 31000 cm^{-1} , respectively (states 5^1T_{1u} and 6^1T_{1u} are excluded from these averages given their strong interaction observed at the CASSCF level, as discussed in Section III A).

For each individual state, dynamic correlation corrections usually increase with decreasing internuclear distances, which strengthens the bonds and makes equilibrium bond lengths noticeably shorter. This effect is observed here as follows: On the one hand, all the energy curves which show one minimum at the CASSCF level, shift their equilibrium distances to shorter values at the MS-CASPT2 level by an average of 0.12 to 0.14 Å, as shown in Table I for the ground state and the excited states of the $4f^{13}5d(e_g)$ and $4f^{13}5d(t_{2g})$ manifolds. On the other hand, the $4f^{13}6s$ energy curves, which show a shoulder at the CASSCF level, become double-well potential energy surfaces with the avoided crossing at 2.89 Å, as the short distance shoulder becomes a sharp maximum followed by a short distance minimum which is $3800\text{--}4800 \text{ cm}^{-1}$ above the long distance minimum and around 2100 cm^{-1} lower

than the avoided crossing barrier. These energy curves show dual electronic structure, which changes from $4f^{13}6s$ to $4f^{13}a_{1g}^{YbTE}$ as the Yb–Cl distance becomes smaller than a critical distance where the avoided crossing takes place, as discussed above. The bond lengths, a_{1g} vibrational frequencies and energies of both electronic structures are given in Table I and Fig. 2 (b) and (e). Their interaction with states of the $4f^{13}5d(t_{2g})$ manifold of the same symmetry at distances longer and shorter than the critical one, respectively, can be observed in Fig. 2 (b) and is responsible for the large variation of the $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ vibrational frequency values tabulated.

The energy differences between the spin singlet and triplet states tabulated in Table I for the two electronic structures indicate again that the excited electron is more delocalized in the $4f^{13}a_{1g}^{YbTE}$ impurity-trapped excitons than in the $4f^{13}6s$ states. In effect, they are much smaller for the excitonic states (where they are smaller than 250 cm^{-1}), suggesting that the interactions between the $4f^{13}$ and a_{1g}^{YbTE} electronic densities are small and that they are far apart.

It is also very interesting to compare the R_e and $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ values and the $T_e(T_{1u})-T_e(A_{2u})$ and $T_e(T_{2u})-T_e(A_{2u})$ energy differences for the spin triplet and spin singlet states of the $4f^{13}a_{1g}^{YbTE}$ impurity-trapped excitons in Table I with the following values that we obtained by equivalent MS-CASPT2 calculations on the trivalent ytterbium embedded cluster, $(YbCl_8)^{5-}$: $R_e = 2.724, 2.726, 2.727\text{ Å}$ for ${}^2A_{2u}$, ${}^2T_{1u}$, and ${}^2T_{2u}$, respectively; $\bar{\nu}_{a_{1g}} = 260\text{ cm}^{-1}$ for the three states; and $T_e({}^2T_{1u})-T_e({}^2A_{2u})=530\text{ cm}^{-1}$, $T_e({}^2T_{2u})-T_e({}^2A_{2u})=646\text{ cm}^{-1}$. The similarities are very clear. In particular, the Yb–Cl bond lengths are very close, differing only by 0.06 Å . It is remarkable that this feature of impurity-trapped excitons showing impurity-ligand distances similar to those of the ionized impurity was also conjectured by McClure.⁸

Finally, before discussing the effects of spin-orbit coupling, we would like to remark that the equilibrium distances of all the states in the same manifold are very similar (Table I) because they all have approximately the same configurational character. Their sequence is as follows:

$$R_e\langle 4f^{13}a_{1g}^{YbTE} \rangle < R_e\langle 4f^{13}5d(e_g) \rangle < R_e\langle 4f^{14} \rangle < R_e\langle 4f^{13}5d(t_{2g}) \rangle < R_e\langle 4f^{13}6s \rangle;$$

their values will help to visualize the configurational mixing induced by spin-orbit coupling, as we discuss next.

C. Spin-orbit coupling. Electronic structure of the excited states of Yb^{2+} -doped SrCl_2 .

The results of the sfss-SO-CI calculations are presented in Table III and Fig. 2 (c) and (f). Comparison with those of the MS-CASPT2 calculations [Table I and Fig. 2 (b) and (e)] allow the determination of the effects of spin-orbit coupling on the electronic structure of the excited states. The dense spin-orbit energy curves are presented in more detail and separated according to their double group octahedral symmetry in Fig. 5 in order to show more clearly avoided crossings, anharmonicities, and double-well shapes.

The main effect of spin-orbit coupling is to induce a widespread and strong configurational mixing between the three manifolds of spin-orbit free states described above, so that only a few spin-orbit levels can be labeled with a dominant configurational character. This is due to two factors: On the one hand, spin-orbit coupling splits each manifold into two submanifolds due, basically, to the atomic splitting of the $4f^{13}$ subshell into $4f^{13}(J = 7/2)$ and $4f^{13}(J = 5/2)$ the splitting is of the order of 10000 cm^{-1} as can be deduced by comparing the energy curves of Fig. 2 with and without spin-orbit [graph (c) and (b), respectively]; analogous splittings were observed in Yb^{2+} -doped CsCaBr_3 where Yb^{2+} is in sixfold Br coordination.⁴⁰ On the other hand, the energy separation of the three spin-orbit free manifolds is much smaller than the spin-orbit splitting of their $4f^{13}$ subshell (in particular, ligand field splitting of the $5d$ shell and spin-orbit splitting of the $4f^{13}$ shell are found to be comparable, as expected³), therefore, their spin-orbit components overlap in energy and interact strongly through spin-orbit so that their different configurational character is lost in most cases.

In consequence, only two sets of states can be grouped and labeled by their main configurational character: the lowest $4f^{13}(7/2)5d(e_g)$ submanifold, whose energy curves are plotted in red in Fig. 2 (c), and the highest double-well submanifold [$4f^{13}(5/2)a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}(5/2)6s$], whose energy curves are plotted in green in Fig. 2 (c). Within each of them, all states have very similar electronic structure and very similar bond length and a_{1g} vibrational frequency values which, in turn, are almost coincident with the respective values of their parent spin-orbit free states [cf. spin-orbit results in Table III and Fig. 2 (c) and (f), with MS-CASPT2 results in Table I and Fig. 2 (b) and (e)]. On the contrary, the interaction between states of the $4f^{13}(5/2)5d(e_g)$ and $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})$ submanifolds, on the one hand, and of the

$4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})$ and the double-well $[4f^{13}(7/2)a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}(7/2)6s]$ submanifolds on the other, is so strong that nearly all states lose their former configurational character and show largely distorted potential energy surfaces, relative to their spin-orbit free parent states. A significant outcome of this is that the interaction between Yb-trapped exciton states and local impurity states is enhanced by spin-orbit coupling as it involves more excited states and occurs at lower energies as we show below.

In effect, the bond lengths of the states corresponding to the interacting $4f^{13}(5/2)5d(e_g)$ and $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})$ submanifolds, whose energy minima lie between 37000 and 45000 cm^{-1} , take intermediate values: $R_e[4f^{13}5d(e_g)] = 2.899 \text{ \AA} < R_e < R_e[4f^{13}5d(t_{2g})] = 2.967 \text{ \AA}$, their curvatures close to the minimum are notably variable, resulting in a wide range of values for their totally symmetric vibrational frequencies (Table III), and, in a few cases, show avoided crossings which lead to quite anharmonic potential energy surfaces, all of which can be appreciated in Fig. 5 between the auxiliary horizontal lines at 37000 and 46000 cm^{-1} . Interaction of the higher states in this group with the $4f^{13}(7/2)6s$ submanifold is also apparent at long distances; however, this interaction does not affect the characteristics of their equilibrium structures: neither the R_e and $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ values nor their electronic structure.

The deformations of the potential energy surfaces resulting from the configurational mixing induced by spin-orbit coupling between the $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})$ and the double-well $[4f^{13}(7/2)a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}(7/2)6s]$ states are more profound and are best described by the potential energy curves themselves, whose energy minima lie between 47000 and 54000 cm^{-1} , and are grouped by symmetries in Fig. 5 where they are delimited by the auxiliary lines at 46000 and 58000 cm^{-1} . The avoided crossings are very common and, often, multiple, because the double-well structure of the $[4f^{13}(7/2)a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}(7/2)6s]$ states provokes strong interactions at both short and long distances with states of the $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})$ submanifold and with the higher states of the $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})$ submanifold [this is best appreciated when graphs (b) and (c) of Fig. 2 are compared]. We have plotted states $6A_{1u}$ and $5A_{2u}$ using dashed lines in Fig. 5 in the less dense A_{1u} and A_{2u} symmetry graphs to stress the avoided crossings, but they are also quite evident and abundant in the remaining E_u , T_{1u} , and T_{2u} blocks as well. As a consequence, the lowest energy minima collected in Table III are often followed, at shorter Yb–Cl distances, by (smaller/larger) energy barriers leading to a variety of shapes: a second, short distance minimum, or one or several shoulders. Consequently, the meaning of the parameters extracted from regressions of the energy *vs.* Yb–Cl

distance numerical values closest to the lower minima, for each state, presented in Table III, has to be put in perspective, taking into account the shape of the whole numerical energy curve shown in the figures presented in this paper. The analysis of the wave functions presented in Table III indicate the electronic structure of each state at and close to the Yb–Cl distance used to calculate it, however it should be taken into account that the electronic structure closely follows the abrupt changes observed in the potential energy surfaces. In order to illustrate this we have tabulated the wave function analyses of $5A_{1u}$, $6A_{1u}$, and $7A_{1u}$ at different Yb–Cl distances in Table IV. These states are also good examples of the spin-orbit induced interaction between Yb-trapped exciton states and local impurity states lying at lower energies, mentioned above, so widespread in this portion of the spectrum. Given that the impurity-trapped exciton states can be considered preionization states due to their shown relatively delocalized electronic structure, their significant contribution to a number of excited states of Yb²⁺-doped SrCl₂ indicates that the divalent oxidation state is somewhat unstable at energies higher than about 50000 cm⁻¹. Furthermore, the spin-orbit enhanced mixing between Yb-trapped exciton states and Yb²⁺ local states gives shape to the hypotheses of some sort of interaction between Yb²⁺ and Yb³⁺ centers proposed to explain the complex spectroscopy of SrCl₂:Yb²⁺ (Refs. 4, 5) at the same time that it is compatible with the conclusion that the absorption spectrum is entirely due to Yb²⁺ (Ref. 6).

IV. CONCLUSIONS

We have calculated and analyzed the spin-orbit, correlated wave functions and potential energy surfaces of excited states of Yb²⁺-doped SrCl₂ crystals up to 65000 cm⁻¹ above the ground state using first-principles embedded cluster methods based on wave functions. Their electronic structures appear to be more complex than initially expected so that only the lowest and highest spin-orbit states have a dominant configurational character, whereas the rest exhibit fairly anharmonic and double-well potential energy surfaces with mixed and dual electronic structure, respectively, due to extensive avoided crossings and interactions. The main factors governing these complex structures are the following: (1) The splittings due to ligand field effects on the 5*d* shell and spin-orbit coupling within the 4*f*¹³ shell have similar magnitude, which results in extensive 4*f*¹³5*d*(*e_g*) – 4*f*¹³5*d*(*t_{2g}*) configurational mixing when spin-orbit coupling is introduced in the calculations, as expected on the basis of previous

work.^{3,6} (2) The calculations without spin-orbit reveal the existence of excited states with unanticipated double-well potential energy curves and dual electronic structure lying above and very close in energy to the $4f^{13}5d(t_{2g})$ manifold, which result from avoided crossings at a critical Yb–Cl distance of 2.89 Å between $4f^{13}a_{1g}$ Yb-trapped exciton states (more stable at short Yb–Cl distances) and $4f^{13}6s$ states (more stable at long Yb–Cl distances); their excited electron appears to be significantly localized outside the YbCl_8 volume, on the six next nearest empty interstitial sites of the fluorite-type structure, or within the YbCl_8 moiety, respectively; and their bond lengths appear to be very close to those of the Yb^{3+} -doped SrCl_2 ground configuration or the longest of all excited states of the Yb^{2+} -doped crystal, respectively. (3) Spin-orbit spreads the interaction between Yb-trapped excitons and local impurity states to lower energy regions by inducing the coupling between the double-well states with lower lying members of the $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ and $4f^{13}5d(e_g)^1$ manifolds; in consequence, a number of spin-orbit excited states also show anharmonic and double-well energy curves.

The Yb-trapped excitons found in this work are preionization states (the electron is found to be still bound to the impurity) and reveal that the divalent oxidation state is unstable, to some extent, above 50000 cm^{-1} and at Yb–Cl distances smaller than a critical value of 2.89 Å. Their electronic structure is fairly different from the impurity-trapped excitons found in U^{4+} -doped Cs_2GeF_6 crystals.³⁸ Whereas the latter can be described as very diffuse $5f^{17}s^1$ states, the former are very different from the $4f^{13}6s^1$ states; rather, they appear to be new excited states which suggest, more closely, the idea of a conduction band electron trapped by the oxidized impurity, which, in addition, interact with $4f^{13}6s^1$ and other lower impurity states, avoiding crossings.

The double-well and dual electronic structure (Yb-trapped exciton – impurity state) characteristics of many excited states can be viewed as an expression of the hypotheses of interaction between Yb^{2+} and Yb^{3+} centers proposed to understand the complex spectroscopy of this material in previous works.^{4,5}

Acknowledgments

This research was supported in part by the Ministerio de Ciencia e Innovación, Spain, under contract MAT2008-05379. G.S-S. acknowledges an FPI fellowship from Ministerio de

* Corresponding author; Electronic address: zoila.barandiaran@uam.es

- ¹ J. Y. Tsao, IEEE Circuits & Devices **20**, 28 (2004).
- ² S. Kück, Appl. Phys. B **72**, 515 (2001).
- ³ T. S. Piper, J. P. Brown, and D. S. McClure, J. Chem. Phys. **46**, 1353 (1967).
- ⁴ H. Witzke, D. S. McClure, and B. Mitchell, in *Luminescence of Crystals, Molecules, and Solutions*, edited by F. E. Williams (Plenum, New York, 1973), p. 598.
- ⁵ E. Loh, Phys. Rev. B **7**, 1846 (1973).
- ⁶ Z. Pan, C. Duan, and P. A. Tanner, Phys. Rev. B **77**, 085114 (2008).
- ⁷ B. W. Bryant, J. Opt. Soc. Amer. **55**, 771 (1965).
- ⁸ D. S. McClure and C. Pédrini, Phys. Rev. B **32**, 8465 (1985).
- ⁹ B. Moine, C. Pédrini, D. S. McClure and H. Bill, J. Lumin. **40&41**, 299 (1988).
- ¹⁰ P. Dorenbos, J. Andriessen, and C. W. E. van Eijk, J. Solid State Chem. **171**, 133 (2003).
- ¹¹ G. Sánchez-Sanz, L. Seijo, and Z. Barandiarán, in preparation.
- ¹² B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn, Chem. Phys. **48**, 157 (1980); P. E. M. Siegbahn, A. Heiberg, J. Almlöf, and B. O. Roos, J. Chem. Phys. **74**, 2384 (1981); P. Siegbahn, A. Heiberg, B. Roos, and B. Levy, Phys. Scr. **21**, 323 (1980).
- ¹³ K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, J. Phys. Chem. **94**, 5483 (1990).
- ¹⁴ K. Andersson, P.-Å. Malmqvist and B. O. Roos, J. Chem. Phys. **96**, 1218 (1992).
- ¹⁵ A. Zaitsevskii and J. P. Malrieu, Chem. Phys. Lett. **233**, 597 (1995).
- ¹⁶ J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos and L. Serrano-Andrés, Chem. Phys. Lett. **288**, 299 (1998).
- ¹⁷ L. Seijo, J. Chem. Phys. **102**, 8078 (1995).
- ¹⁸ L. Seijo and Z. Barandiarán, in *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, edited by J. Leszczyński (World Scientific, Singapore, 1999), vol. 4, p. 55.
- ¹⁹ Z. Barandiarán and L. Seijo, J. Chem. Phys. **89**, 5739 (1988).
- ²⁰ L. Seijo, Z. Barandiarán, and B. Ordejón, Mol. Phys. **101**, 73 (2003).
- ²¹ Z. Barandiarán and L. Seijo, Can. J. Chem. **70**, 409 (1992).

- ²² L. Seijo, Z. Barandiarán, and E. Harguindey, *J. Chem. Phys.* **114**, 118 (2001).
- ²³ J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, edited by S. Huzinaga, (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- ²⁴ T. H. Dunning and P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, edited by H. F. Schaefer III (Plenum, New York, 1977).
- ²⁵ R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 1, 2nd. edn. (Interscience Publishers, 1982).
- ²⁶ H. M. Evjen, *Phys. Rev.* **39**, 675 (1932).
- ²⁷ R. Llusar, M. Casarrubios, Z. Barandiarán, and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **105**, 5321 (1996).
- ²⁸ G. Sánchez-Sanz, Z. Barandiarán, and L. Seijo, submitted.
- ²⁹ L. Seijo and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **118**, 5335 (2003).
- ³⁰ J.-P. Malrieu, J.-L. Heully, and A. Zaitzevskii, *Theor. Chim. Acta* **90**, 167 (1995).
- ³¹ B. O. Roos and K. Andersson, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 215 (1995).
- ³² G. Karlström, R. Lindh, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P. O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogady, and L. Seijo, *Comput. Mater. Sci.* **28**, 22 (2003).
- ³³ Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **118**, 7439 (2003).
- ³⁴ V. Vallet, L. Maron, C. Teichtel, and J.-P. Flament, *J. Chem. Phys.* **113**, 1391 (2000).
- ³⁵ Detailed core and embedding AIMP data libraries in electronic format are available from the authors upon request or directly at the address <http://www.uam.es/quimica/aimp/Data/-AIMPLibs.html>. See also Ref. 32.
- ³⁶ Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **119**, 3785 (2003).
- ³⁷ Z. Barandiarán, N. M. Edelstein, B. Ordejón, F. Ruipérez, and L. Seijo, *J. Solid State Chem.* **178**, 464 (2005).
- ³⁸ B. Ordejón, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **126**, 194712 (2007).
- ³⁹ G. Sánchez-Sanz, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *Spec. Letters*, in press.
- ⁴⁰ G. Sánchez-Sanz, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Phys. Chem. A* **113**, 12591 (2009).

TABLE I: Spectroscopic constants of the ground and excited states of the $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ cluster embedded in SrCl_2 . Spin-free Hamiltonian calculations. Yb–Cl bond distances, R_e , in Å; totally symmetric vibrational frequencies, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, in cm^{-1} ; and adiabatic energy differences, T_e , relative to the $4f^{14}-1^1A_{1g}$ ground state, in cm^{-1} . Manifold averages and mean square deviations of the individual values with respect to the averages are labeled as $\langle 4f^{13}5d(e_g) \rangle$, $\langle 4f^{13}5d(t_{2g}) \rangle$, and $\langle 4f^{13}6s \rangle$.

state	CASSCF($4f,5d,6s$) ^{1,2}			MS-CASPT2(Cl64,Yb32)		
	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e ³
1 $^1A_{1g}$	3.076	174	0	2.954	184	0
$\langle 4f^{13}5d(e_g) \rangle$	3.041±0.003	177±1		2.899±0.004	203±5	
1 $^3T_{1u}$	3.045	176	1987	2.904	198	32287
1 $^3T_{2u}$	3.040	177	5109	2.899	205	34803
2 $^3T_{1u}$	3.042	177	6263	2.901	202	35592
1 $^1T_{2u}$	3.039	178	6299	2.899	205	35760
1 3E_u	3.041	177	6168	2.903	196	36837
1 1E_u	3.039	177	6940	2.900	200	37026
1 $^1T_{1u}$	3.044	176	7930	2.897	197	37252
2 $^3T_{2u}$	3.038	178	8830	2.896	210	37459
2 $^1T_{1u}$	3.043	177	8402	2.892	208	38213
2 $^1T_{2u}$	3.036	178	9440	2.896	209	38296
$\langle 4f^{13}5d(t_{2g}) \rangle$	3.095±0.002	173±2		2.967±0.001	182±2	
3 $^3T_{1u}$	3.092	175	10444	2.967	183	41333
4 $^3T_{1u}$	3.092	175	14184	2.967	182	44285
2 3E_u	3.094	174	13781	2.967	182	44781
3 $^3T_{2u}$	3.094	174	13989	2.968	182	44993
2 1E_u	3.096	174	14701	2.968	182	45189
3 $^1T_{2u}$	3.096	174	15084	2.968	182	45499
1 $^3A_{2u}$	3.096	173	16193	2.967	182	45859
3 $^1T_{1u}$	3.092	175	16547	2.965	182	46257
4 $^3T_{2u}$	3.095	174	17111	2.968	182	46987
3 1E_u	3.094	174	17636	2.965	182	47353
5 $^3T_{1u}$	3.094	174	18454	2.966	182	47585
3 3E_u	3.093	174	17563	2.967	181	47746

4	$^1T_{1u}$	3.095	173	18710	2.964	181	47786
1	$^1A_{1u}$	3.096	173	18675	2.968	183	47978
1	$^3A_{1u}$	3.096	173	18693	2.966	184	48360
5	$^1T_{1u}$	3.202 ²	180 ²	21980	2.965	182	48566
1	$^1A_{2u}$	3.099	169	19437	2.969	174	48981
4	$^1T_{2u}$	3.097	171	19279	2.968	179	49005

States with double-well potential energy surfaces

				Long distance minimum		
$\langle 4f^{13}6s \rangle$ ¹	3.202±0.006	181±12		3.076±0.003	182±8	
2 $^3A_{2u}$	3.207	170	21380	3.077	176	52765
6 $^3T_{1u}$	3.206	176	21032	3.079	176	52772
5 $^3T_{2u}$	3.207	170	21270	3.078	176	52838
2 $^1A_{2u}$	3.194	195	22444	3.070	196	53548 (783)
6 $^1T_{1u}$	3.096 ²	251 ²	24719	3.076	184	53702 (930)
5 $^1T_{2u}$	3.197	193	22275	3.077	183	53869 (1031)

				Short distance minimum		
$\langle 4f^{13}a_{1g}^{YbTE} \rangle$				2.789±0.003	285±25	
2 $^3A_{2u}$				2.784	236	57267
6 $^3T_{1u}$				2.790	241	57585
5 $^3T_{2u}$				2.791	238	57690
2 $^1A_{2u}$				2.791	296	57309 (42)
6 $^1T_{1u}$				2.789	258	57833 (248)
5 $^1T_{2u}$				2.789	278	57913 (223)

¹ At the CASSCF level, the states of the $4f^{13}6s$ manifold have a shoulder at about 2.9 Å and a minimum at the tabulated R_e values. At the MS-CASPT2 level, they show two energy minima whose data are tabulated.

² An avoided crossing occurs between 5^1T_{1u} and 6^1T_{1u} at the CASSCF($4f,5d,6s$) level; their R_e and $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ values are not used to compute the manifold averages. See text for details.

³ Adiabatic energy differences between spin singlet and spin triplet states are given in parentheses.

TABLE II: Effects of extensions to the $\text{Yb}(14s10p10d8f3g)/[6s5p6d4f1g]$, $\text{Cl}(7s7p1d)/[3s4p1d]$ basis set on the transition energy to representative electronic states of the $4f^{13}5d(e_g)$, $4f^{13}5d(t_{2g})$, and $4f^{13}6s$ manifolds computed at $R(\text{Yb-Cl})=2.75 \text{ \AA}$. All numbers in cm^{-1} .

Cluster	basis extension	vertical absorption from $4f^{14} - {}^1A_{1g}$					
		$4f^{13}5d(e_g)$		$4f^{13}5d(t_{2g})$		$4f^{13}6s$	
		$1 {}^3E_u$	$2 {}^3E_u$	$1 {}^3A_{2u}$	$3 {}^3E_u$	$1 {}^3A_{1u}$	$2 {}^3A_{2u}$
$(\text{YbCl}_8)^{6-}$	None	2635	16319	18689	19838	21092	30305
$(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$	at $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ Sr sites						
	$[1s1p]$	2617	16061	18390	19519	20752	28603
	$[2s1p]$	2480	16113	18449	19579	20817	28045
	$[3s1p]$	2353	16202	18547	19678	20923	27750
	$[4s1p]$	2222	16230	18576	19705	20952	27191
	$[5s1p]$	2232	16230	18576	19705	20953	27227
$(\text{YbCl}_8)^{6-}$	at $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ Interstices						
	$1s$	2624	16321	18691	19840	21094	29804
	$2s$	2578	16327	18698	19846	21101	28377
	$3s$	2458	16365	18738	19887	21144	21931
	$4s$	2447	16367	18741	19889	21146	21239
	$5s$	2449	16369	18743	19891	20979	21148
$(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$	Combined bases						
	Sr $[1s1p]$ Interstice $[4s]$	2421	16111	18455	19573	20809	21039
	Sr $[5s1p]$ Interstice $[4s]$	2207	16249	18594	19721	20968	19929

TABLE III: Results of the calculations on the $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ cluster embedded in SrCl_2 with 96 valence electron correlation and relativistic effects up to spin-orbit coupling. Yb–Cl bond distances, R_e , in Å; totally symmetric vibrational frequencies, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, in cm^{-1} ; minimum-to-minimum energy differences, T_e , relative to the $4f^{14}1A_{1g}$ ground state, in cm^{-1} ; and analyses of the spin-orbit wave functions. Manifold averages and mean square deviations of the individual values with respect to the averages are labeled as $\langle R_e \rangle$ and $\langle \bar{\nu}_{a_{1g}} \rangle$.

state	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e	Percentage of spin-orbit free character ¹							
1 A_g	2.955	189	0	99.96	1 $^1A_{1g}$						
4f ¹³ (7/2)5d(e_g) submanifold $\langle R_e \rangle = 2.899 \pm 0.003$; $\langle \bar{\nu}_{a_{1g}} \rangle = 204 \pm 4$											
1 E_u	2.906	197	27781	89.32	1 $^3T_{1u}$	7.45	1 $^3T_{2u}$				
1 T_{2u}	2.906	196	27828	90.63	1 $^3T_{1u}$						
2 T_{2u}	2.898	208	30332	66.27	1 $^3T_{2u}$	29.39	1 $^1T_{2u}$				
1 A_{2u}	2.897	210	30357	97.97	1 $^3T_{2u}$						
1 T_{1u}	2.900	203	30598	40.37	1 $^3T_{1u}$	20.06	1 $^3T_{2u}$	19.55	2 $^1T_{1u}$	12.61	1 $^1T_{1u}$
2 E_u	2.900	203	31125	33.72	1 1E_u	32.82	2 $^3T_{1u}$	27.19	1 $^3T_{2u}$		
1 A_{1u}	2.899	206	31151	98.26	2 $^3T_{1u}$						
2 T_{1u}	2.899	205	31269	77.46	2 $^3T_{1u}$	7.18	2 $^1T_{1u}$				
3 T_{2u}	2.900	203	31538	36.65	1 3E_u	29.80	2 $^3T_{1u}$	21.26	1 $^1T_{2u}$	9.01	1 $^3T_{2u}$
3 T_{1u}	2.900	200	31606	47.25	1 3E_u	23.40	1 $^3T_{2u}$	18.18	1 $^1T_{1u}$		
3 E_u	2.898	207	32590	75.34	2 $^3T_{2u}$	11.20	1 1E_u	7.94	2 $^3T_{1u}$		
4 T_{1u}	2.896	207	32795	74.94	2 $^3T_{2u}$	12.99	1 $^1T_{1u}$	7.97	2 $^1T_{1u}$		
4 T_{2u}	2.894	209	33058	46.94	2 $^1T_{2u}$	26.60	2 $^3T_{2u}$	13.72	2 $^3T_{1u}$	6.76	1 3E_u
interacting 4f ¹³ (5/2)5d(e_g) and 4f ¹³ (7/2)5d(t_{2g}) submanifolds											
4 E_u	2.963	183	37305	84.27	3 $^3T_{1u}$	6.87	1 $^3T_{2u}$				
5 T_{2u}	2.963	184	37343	85.34	3 $^3T_{1u}$						
5 T_{1u}	2.944	159	38103	37.49	1 $^3T_{1u}$	19.11	3 $^3T_{1u}$	11.98	2 $^1T_{1u}$	8.58	1 $^1T_{1u}$
				7.86	5 $^1T_{1u}$	5.82	3 $^3T_{2u}$				
2 A_{1u}	2.906	195	38163	94.37	1 $^3T_{1u}$						
6 T_{2u}	2.965	179	39920	36.46	2 3E_u	25.69	4 $^3T_{1u}$	25.27	3 $^1T_{2u}$		
5 E_u	2.966	159	40023	36.81	2 1E_u	33.15	4 $^3T_{1u}$	16.42	3 $^3T_{2u}$		
6 T_{1u}	2.967	179	40105	65.39	4 $^3T_{1u}$	14.76	2 3E_u				

3 A_{1u}	2.967	185	40194	90.64	4 $^3T_{1u}$						
2 A_{2u}	2.969	181	40269	91.35	3 $^3T_{2u}$						
7 T_{2u}	2.969	174	40484	65.93	3 $^3T_{2u}$	10.69	3 $^1T_{2u}$	6.38	4 $^3T_{1u}$	5.43	5 $^3T_{1u}$
7 T_{1u}	2.944	164	40540	25.18	1 $^3T_{2u}$	22.11	3 $^1T_{1u}$	10.44	2 3E_u	10.25	4 $^3T_{1u}$
				8.65	3 $^3T_{1u}$	6.67	1 3E_u				
6 E_u	2.927	194	40623	43.61	1 $^3T_{2u}$	16.67	2 $^3T_{1u}$	12.05	1 1E_u	6.11	3 $^3T_{2u}$
				5.34	5 $^3T_{1u}$						
8 T_{1u}	2.948	200	41142	30.81	2 3E_u	13.37	1 $^3T_{2u}$	10.71	1 3E_u	10.69	3 $^1T_{1u}$
				9.21	3 $^3T_{1u}$	7.74	4 $^3T_{2u}$				
8 T_{2u}	2.969	148	41479	40.22	4 $^3T_{2u}$	37.76	1 $^3A_{2u}$	8.68	2 $^3T_{2u}$	5.23	3 3E_u
9 T_{2u}	2.926	157	41624	35.41	1 $^1T_{2u}$	15.12	1 $^3T_{2u}$	11.44	1 3E_u	10.55	2 $^3T_{1u}$
				6.23	1 $^3T_{1u}$	5.06	3 $^3T_{2u}$				
10 T_{2u}	2.924	243	41781	41.54	2 $^3T_{1u}$	33.35	1 3E_u	14.12	2 $^1T_{2u}$		
7 E_u	2.898	180	41988	39.43	1 1E_u	35.66	2 $^3T_{1u}$	15.19	2 $^3T_{2u}$		
8 E_u	2.950	197	42533	47.65	5 $^3T_{1u}$	30.70	3 1E_u	6.44	3 $^3T_{2u}$	5.29	1 $^3T_{2u}$
9 T_{1u}	2.961	186	42536	40.65	4 $^3T_{2u}$	24.93	3 3E_u	10.29	3 $^1T_{1u}$	6.90	1 3E_u
				5.42	1 $^1T_{1u}$						
10 T_{1u}	2.951	171	42769	20.16	4 $^1T_{1u}$	16.88	3 3E_u	16.12	5 $^3T_{1u}$	13.71	3 $^3T_{2u}$
				12.30	1 $^1T_{1u}$						
9 E_u	2.966	205	43007	56.97	4 $^3T_{2u}$	17.57	3 1E_u	12.61	2 1E_u	5.72	4 $^3T_{1u}$
				5.04	5 $^3T_{1u}$						
3 A_{2u}	2.900	195	43151	78.12	2 $^3T_{2u}$	12.88	1 $^1A_{2u}$	5.19	4 $^3T_{2u}$		
11 T_{1u}	2.931	143	43163	28.08	2 $^1T_{1u}$	27.50	1 $^3A_{1u}$	9.26	5 $^3T_{1u}$	7.58	1 $^3T_{2u}$
				6.10	4 $^1T_{1u}$	5.08	2 $^3T_{2u}$				
4 A_{1u}	2.966	183	43183	48.32	1 $^1A_{1u}$	35.06	5 $^3T_{1u}$	7.62	3 $^3T_{1u}$	6.74	4 $^3T_{1u}$
11 T_{2u}	2.924	162	43365	21.77	5 $^3T_{1u}$	20.50	2 $^3T_{2u}$	18.22	4 $^1T_{2u}$	16.21	1 $^3A_{2u}$
				11.84	2 $^1T_{2u}$	6.75	2 3E_u				
12 T_{1u}	2.942	222	43507	21.87	4 $^1T_{1u}$	17.59	1 $^1T_{1u}$	14.00	1 3E_u	8.82	4 $^3T_{2u}$
				8.37	2 $^3T_{1u}$	7.55	3 $^3T_{2u}$	7.53	2 $^3T_{2u}$	5.73	1 $^3A_{1u}$
12 T_{2u}	2.966	178	43752	42.23	3 3E_u	14.98	5 $^3T_{1u}$	12.45	4 $^1T_{2u}$	9.26	3 $^1T_{2u}$
				7.78	4 $^3T_{1u}$	5.38	1 $^3A_{2u}$				
13 T_{2u}	2.937	222	44025	35.13	2 $^3T_{2u}$	21.65	2 $^1T_{2u}$	13.67	5 $^3T_{1u}$	11.23	4 $^1T_{2u}$
				5.88	2 3E_u						
4 A_{2u}	2.952	201	44489	47.28	4 $^3T_{2u}$	29.14	1 $^1A_{2u}$	19.25	2 $^3T_{2u}$		
13 T_{1u}	2.945	186	45076	21.84	5 $^3T_{1u}$	16.57	1 $^3A_{1u}$	15.44	3 $^3T_{1u}$	12.81	5 $^1T_{1u}$
				12.71	2 $^1T_{1u}$						

interacting $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})$ and $[4f^{13}(7/2)a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}(7/2)6s]$ submanifolds

5 A_{1u}	2.969	183	47118	88.44	3 $^3T_{1u}$	8.49	1 $^1A_{1u}$				
10 E_u	3.079	194	48218	50.31	4 $^3T_{1u}$	24.57	3 $^3T_{2u}$	8.47	3 1E_u	7.46	2 1E_u

14 T_{2u}	3.069	225	48288	33.84	2 $^3A_{2u}$	32.80	5 $^3T_{2u}$	14.88	4 $^3T_{1u}$	6.35	2 3E_u
14 T_{1u}	3.071	224	48309	28.40	3 $^3T_{1u}$	25.68	5 $^1T_{1u}$	22.29	3 $^3T_{2u}$	13.16	2 3E_u
6 A_{1u}	3.057	275	48433	99.96	6 $^3T_{1u}$						
5 A_{2u}	3.074	184	48700	52.07	2 $^1A_{2u}$	45.53	5 $^3T_{2u}$				
15 T_{1u}	3.076	230	48801	51.49	6 $^3T_{1u}$	47.33	5 $^3T_{2u}$				
15 T_{2u}	3.073	197	48828	35.16	4 $^3T_{1u}$	15.99	5 $^3T_{2u}$	13.87	2 3E_u	8.77	2 $^3A_{2u}$
				5.84	6 $^3T_{1u}$	5.40	3 3E_u				
16 T_{1u}	3.011	273	49905	46.15	6 $^1T_{1u}$	26.64	6 $^3T_{1u}$	18.13	5 $^3T_{2u}$		
11 E_u	2.980	259	50291	64.76	5 $^3T_{2u}$	34.98	6 $^3T_{1u}$				
16 T_{2u}	2.979	259	50612	39.61	3 $^1T_{2u}$	15.99	2 3E_u	15.40	3 $^3T_{2u}$	12.09	5 $^3T_{1u}$
				6.44	3 $^3T_{1u}$						
17 T_{2u}	2.981	256	50820	50.66	5 $^1T_{2u}$	27.73	6 $^3T_{1u}$	15.60	2 $^3A_{2u}$		
12 E_u	2.973	237	50862	34.03	2 1E_u	30.88	3 $^3T_{2u}$	19.58	4 $^3T_{2u}$	7.27	3 $^3T_{1u}$
17 T_{1u}	2.975	243	51298	43.58	5 $^1T_{1u}$	20.82	3 $^3T_{2u}$	12.96	2 3E_u	5.21	4 $^1T_{1u}$
18 T_{1u}	2.968	214	51854	33.46	3 $^1T_{1u}$	13.66	3 3E_u	12.37	4 $^3T_{1u}$	12.32	3 $^3T_{2u}$
				7.41	4 $^1T_{1u}$	6.96	2 3E_u				
18 T_{2u}	2.968	181	53012	35.89	3 3E_u	28.65	4 $^3T_{2u}$	16.82	5 $^3T_{1u}$	6.89	1 $^3A_{2u}$
6 A_{2u}	2.969	181	53218	53.44	1 $^1A_{2u}$	42.51	4 $^3T_{2u}$				
19 T_{2u}	2.967	183	53475	43.06	4 $^1T_{2u}$	22.70	1 $^3A_{2u}$	15.57	4 $^3T_{2u}$	8.63	5 $^3T_{1u}$
19 T_{1u}	2.967	183	53512	37.81	5 $^3T_{1u}$	18.14	1 $^3A_{1u}$	17.71	4 $^3T_{2u}$	11.33	3 3E_u
13 E_u	2.966	183	53560	37.34	5 $^3T_{1u}$	35.01	3 1E_u	14.45	4 $^3T_{2u}$	8.77	3 $^3T_{2u}$
20 T_{1u}	2.965	182	54064	30.74	4 $^1T_{1u}$	22.92	3 3E_u	22.38	1 $^3A_{1u}$	12.43	4 $^3T_{2u}$
7 A_{1u}	2.966	183	54067	58.33	5 $^3T_{1u}$	39.77	1 $^1A_{1u}$				

States with double-well potential energy surfaces

Long distance minimum: $4f^{13}(5/2)6s$ submanifold ²

$$\langle R_e \rangle = 3.077 \pm 0.002 ; \langle \bar{\nu}_{a_{1g}} \rangle = 181 \pm 5$$

20 T_{2u}	3.078	176	58594	48.02	5 $^3T_{2u}$	25.98	2 $^3A_{2u}$	25.83	6 $^3T_{1u}$		
14 E_u	3.078	176	58601	64.90	6 $^3T_{1u}$	35.06	5 $^3T_{2u}$				
7 A_{2u}	3.074	187	58937	53.38	5 $^3T_{2u}$	46.52	2 $^1A_{2u}$				
21 T_{1u}	3.080	183	58995	47.96	6 $^1T_{1u}$	32.17	5 $^3T_{2u}$	19.81	6 $^3T_{1u}$		
21 T_{2u}	3.077	181	59048	46.90	5 $^1T_{2u}$	36.12	6 $^3T_{1u}$	15.59	2 $^3A_{2u}$		

Short distance minimum: $4f^{13}(5/2)a_{1g}^{YbTE}$ submanifold ³

$$\langle R_e \rangle = 2.789 \pm 0.001 ; \langle \bar{\nu}_{a_{1g}} \rangle = 244 \pm 9$$

20 T_{2u}	2.789	236	63359	49.01	5 $^3T_{2u}$	37.03	2 $^3A_{2u}$	7.56	5 $^1T_{2u}$	6.36	6 $^3T_{1u}$
14 E_u	2.791	236	63461	64.59	6 $^3T_{1u}$	35.37	5 $^3T_{2u}$				
7 A_{2u}	2.790	257	63363	56.72	5 $^3T_{2u}$	43.24	2 $^1A_{2u}$				

21 T_{1u}	2.788	243	63582	44.32	6 $^1T_{1u}$	34.60	5 $^3T_{2u}$	21.05	6 $^3T_{1u}$
21 T_{2u}	2.788	247	63550	57.31	6 $^3T_{1u}$	37.07	5 $^1T_{2u}$		

¹ Weights larger than 5% are given. They have been calculated at R(Yb-Cl)=2.951 Å unless indicated otherwise.

² Weights have been calculated at R(Yb-Cl)=3.071 Å.

³ Weights have been calculated at R(Yb-Cl)=2.750 Å.

TABLE IV: Analysis of the $5A_{1u}$, $6A_{1u}$, and $7A_{1u}$ spin-orbit excited states at different Yb–Cl distances. Only the weights of spin-orbit free wave functions larger than 5% are given.

		Yb–Cl distance (Å)											
		2.70	2.75	2.80	2.84	2.89	2.93	2.95	2.98	3.02	3.07	3.12	3.16
State	Spin-orbit free component	Weights of spin-orbit free wave functions											
5A _{1u}	4f ¹³ 5d(t _{2g})												
	1 ¹ A _{1u}			7.56	7.96	8.24	8.41	8.49	8.60	8.79			
	3 ³ T _{1u}			90.46	89.71	89.11	88.65	88.44	88.13	87.55	19.02		
	4f ¹³ a _{1g} ^{YbTE} – 4f ¹³ 6s												
	6 ³ T _{1u}	99.97	99.97									78.35	99.91
6A _{1u}	4f ¹³ 5d(t _{2g})												
	5 ³ T _{1u}					57.78							
	1 ¹ A _{1u}	6.68	7.17			40.05					7.16	9.16	9.34
	3 ³ T _{1u}	91.96	91.17								67.98	86.33	
	4f ¹³ a _{1g} ^{YbTE} – 4f ¹³ 6s												
	6 ³ T _{1u}			99.97	99.96		99.96	99.96	99.96	99.94	21.61		
7A _{1u}	4f ¹³ 5d(t _{2g})												
	5 ³ T _{1u}	57.41	57.84	57.89	57.84		58.27	58.33	58.42	58.47	58.61	58.63	
	1 ¹ A _{1u}	40.66	40.26	40.23	40.27		39.83	39.77	39.67	39.62	39.47	39.44	
	4f ¹³ a _{1g} ^{YbTE} – 4f ¹³ 6s												
	6 ³ T _{1u}					99.68							

FIG. 1: Partial representation of the crystal structure surrounding an Yb^{2+} substitutional impurity in SrCl_2 . Yb^{2+} , at the center, appears surrounded by 8 Cl^- , 12 Sr^{2+} [at $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ sites] and 56 Cl^- ions in the first, second, and third coordination shells, respectively. The ions in the YbCl_8 moiety have been enhanced. Cl_8 cubes surrounding six of the twelve Sr^{2+} ions and one of the six empty interstitial sites [at $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ sites] are shaded in blue and grey, respectively.

FIG. 2: Breathing mode potential energy curves of the states of the $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ cluster embedded in SrCl_2 with dominant configurational character $4f^{14}$ (black), $4f^{13}5d(e_g)$ (red), $4f^{13}5d(t_{2g})$ (blue), and $[4f^{13}a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}6s]$ (green), in increasing energy order. All results include SrCl_2 host embedding and scalar relativistic effects. (a): Non-dynamic correlation, spin-orbit free, CASSCF($4f, 5d, 6s$) results. Dashed lines are used for 5^1T_{1u} and 6^1T_{1u} energy curves. Inset: RASSCF energy curves of the ground and 1 to 3 $^3A_{2u}$ states. (b): Non-dynamic and dynamic correlation of 96 valence electrons, spin-orbit free, MS-CASPT2(Cl64, Yb32) results. (c): 96 valence electron correlation plus spin-orbit, sfss-SO-CI results. States with strong mixing of configurational character are shown in black. (d) and (e) show only the ground state and the $^1T_{1u}$ states of (a) and (b), respectively. (f) shows the ground state and the T_{1u} states of (c). See text for details.

FIG. 3: Effects of extensions to the $\text{Yb}(14s10p10d8f3g)/[6s5p6d4f1g]$, $\text{Cl}(7s7p1d)/[3s4p1d]$ basis set on the $1^1A_{1g} \rightarrow 2^3A_{2u}$ vertical transition energy calculated at $R(\text{Yb-Cl})=2.75$ Å. Diamonds: $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ embedded cluster calculations; $1s - 4p$ orbitals of Sr^{2+} are frozen and represented by embedding AIMP; Sr $5s$ and $4p$ orbitals are added to the basis set contracted as $[ns1p]$. Bullets: $(\text{YbCl}_8)^{6-}$ embedded cluster calculations; n s -type primitive Gaussian functions are added at the $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ interstices. Triangles: $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ embedded cluster calculations using the Sr $[ns1p]$ and Interstice $[4s]$ extensions. All the calculations are done at the CASSCF($4f, 5d, 6s$) level. The transition energies are referred to their values computed without the cluster and basis set extensions. See text for details.

FIG. 4: (a): Energy curves of the ground $^1A_{1g}$ and excited $2\ ^3A_{2u}$ states. (b): $6s$ atomic natural orbital of the $4f^{13}6s^1-^3F_u$ excited state of Yb^{2+} ion in the gas phase; Cl, Sr, Int (for interstice) labels have been plotted at the coordinates where they appear in plot (d) in order to set visual references. (c): a_{1g} molecular natural orbital of the $4f^{13}a_{1g}-2\ ^3A_{2u}$ state of the $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ cluster calculated at $R(\text{Yb}-\text{Cl}) = 2.75\ \text{\AA}$, plotted in the diagonal plane of the Cl_8 cube. (d): same as (c) for $R(\text{Yb}-\text{Cl}) = 3.18\ \text{\AA}$. See text for details. Step of contour lines in (b)–(d) is 0.005. Last plotted contour line value is 0.005.

FIG. 5: Breathing mode potential energy curves of the excited states of the $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ cluster embedded in SrCl_2 . Quantum mechanical host embedding, 96 valence electron correlation, scalar relativistic, and spin-orbit effects are included in the calculations. All states are plotted together on the top, left. States of a given \overline{O}_h irreducible representation are plotted in the remaining graphs, as indicated. States with a dominant configuration are plotted in color [$4f^{13}5d(e_g)^1$ (red), double-well $4f^{13}a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}6s^1$ (green)], those with strong configurational mixing are plotted in black. States $6A_{1u}$ and $5A_{2u}$ are plotted with dashed lines to help the discussion. Three auxiliary horizontal lines are plotted at 37000, 46000, and 58000 cm^{-1} . See text for details.

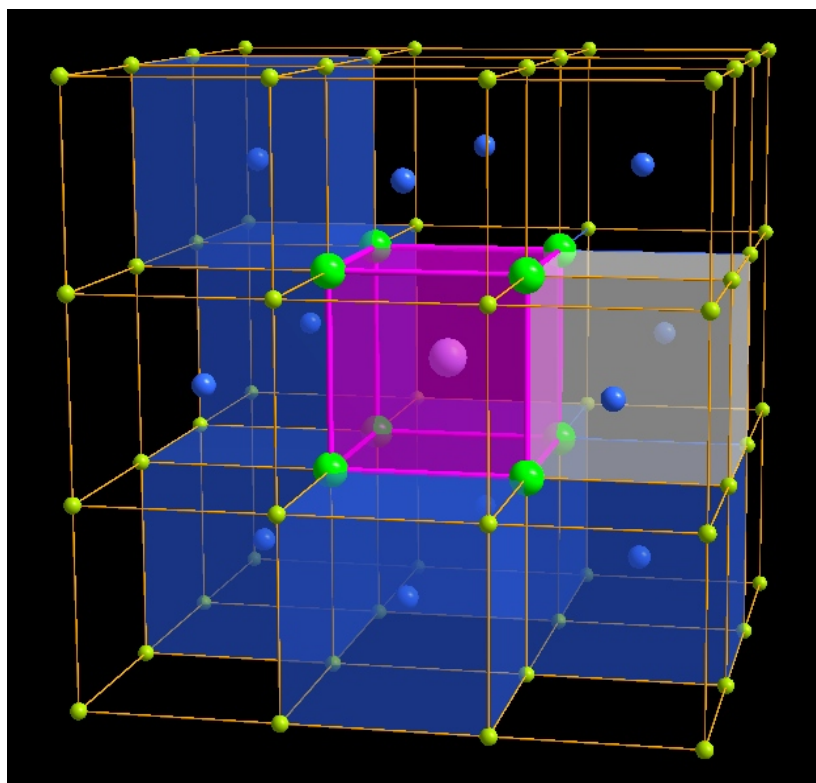


Figure 1. Sánchez-Sanz *et al.*, The Journal of Chemical Physics

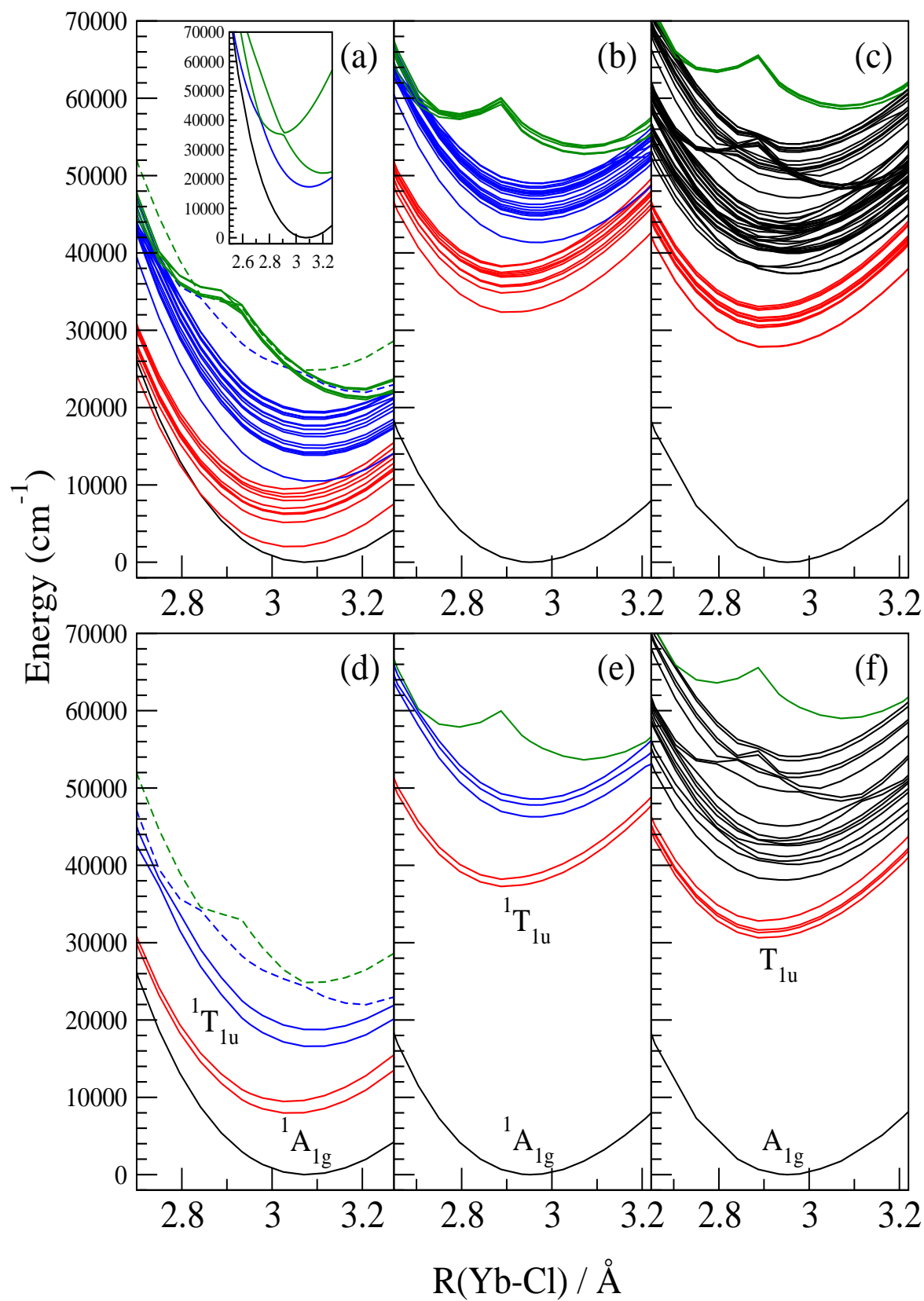


Figure 2. Sánchez-Sanz *et al.*, The Journal of Chemical Physics

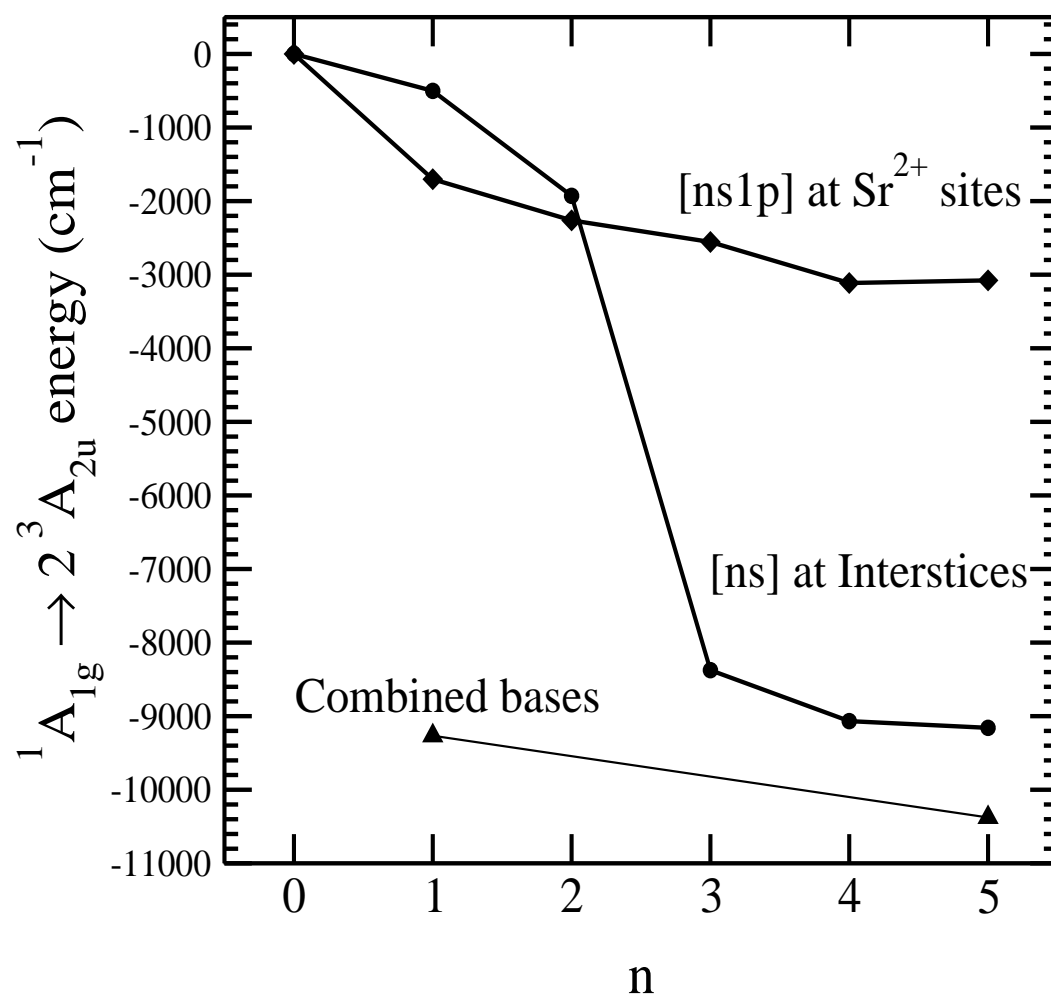


Figure 3. Sánchez-Sanz *et al.*, The Journal of Chemical Physics

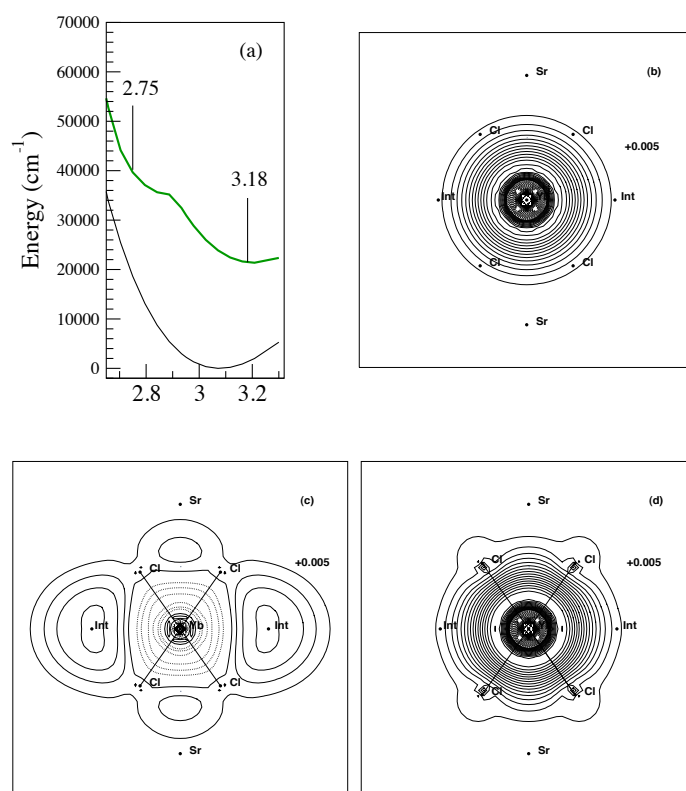


Figure 4. Sánchez-Sanz *et al.*, The Journal of Chemical Physics

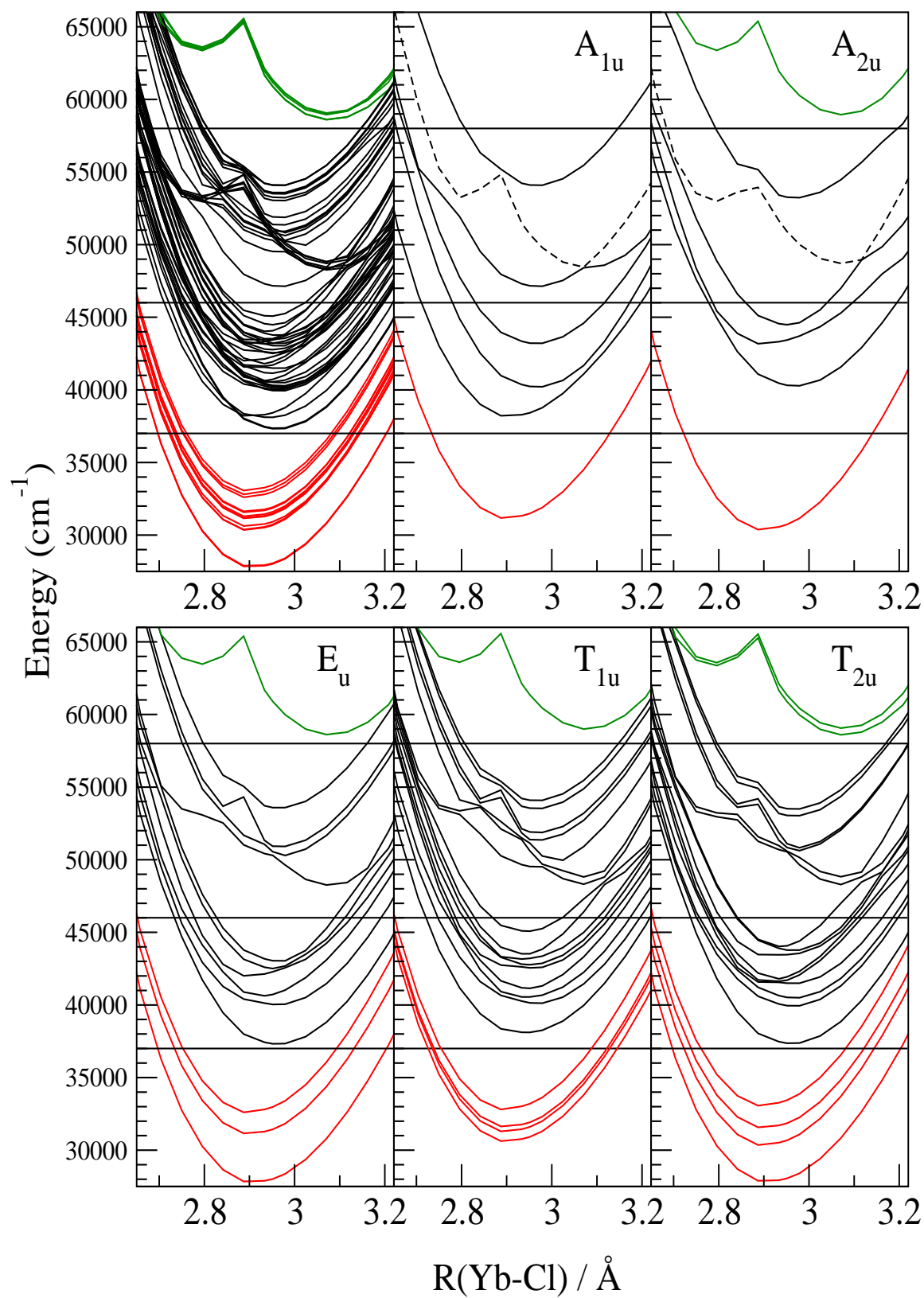


Figure 5. Sánchez-Sanz *et al.*, The Journal of Chemical Physics

Capítulo 11

$\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$. Espectros electrónicos

11.1. Introducción

Hay numerosas aplicaciones de los iones lantánidos en sólidos que están relacionadas con el gran número de estados excitados que poseen.^{120,150} El control de sus propiedades ópticas es uno de los objetivos que persiguen la gran cantidad de trabajos básicos y aplicados. Los métodos de primeros principios en el cálculo de las estructuras electrónicas pueden contribuir a alcanzar dichos objetivos dado que pueden ser aplicados a este tipo de sistemas para calcular la estructura electrónica de los estados excitados y ayudar en el análisis, interpretación y futuras predicciones de sus características espectrales. Los estudios teóricos pueden complementar los datos experimentales y son particularmente útiles cuando las características espectrales son muy complejas y los modelos empíricos para su interpretación no son capaces de describirlas. Esto es debido a que la estructura electrónica de las configuraciones excitadas del lantánido dopado en el cristal difieren mucho de las del ion libre estando estrechamente ligadas a los efectos de los ligandos y los efectos del entorno cristalino, como es el caso de los estados excitados $4f^{N-1}5d^1$. Pero, estas características precisamente hacen que los iones lantánidos sean elementos muy atractivos en la línea de controlar las propiedades ópticas.

Todos los estados excitados del Yb^{2+} dopado en cristales pertenecen a esta categoría, dado que el único miembro de la configuración $4f^N$ de fuerte carácter atómico es el estado fundamental $4f^{14}$.^{20,21,23,67,140,143,151,152} Como consecuencia, existen numerosas características espectroscópicas que varían con el tipo de cristal en el cual el lantánido está dopado que han sido revisadas.^{22,23} Es más, en esta tesis, en el Capítulo 10 hemos encontrado que el Yb^{2+} dopado en SrCl_2 presenta estados excitados cuya inesperada estructura electrónica es totalmente diferente a cualquiera del ion libre. Estos nuevos estados excitados presentaban dos mínimos en las superficies de energía potencial y una estructura electrónica dual como resultado de cruces evitados entre excitones atrapados por la impureza y estados $4f^{13}6s^1$. Estos estados de con doble mínimo se encuentran por encima y muy cercanos en energía a los estados de la configuración $4f^{13}5d^1$ con los que interaccionan fuertemente a través del acoplamiento espín-órbita. Todo esto indica que la estructura electrónica de los estados excitados del $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$ que es mucho más

compleja de lo que se deduce de los experimentos y sus análisis empíricos.^{20,21,23} Estos descubrimientos invitan al cálculo y la reinterpretación de los espectros de absorción y emisión del Yb^{2+} dopado en SrCl_2 , en el nuevo escenario de estados excitados, sienten éstos los objetivos de este capítulo.

La organización del mismo será la siguiente. En la primera sección, presentamos un pequeño resumen del Capítulo 10 para facilitar el estudio de los espectros y sus análisis. En la siguiente sección, analizamos los resultados de los cálculos del espectro de absorción comparándolos con los datos experimentales disponibles y realizando una nueva reinterpretación. A continuación, discutimos el espectro de emisión a partir de los resultados teóricos y experimentales. Finalmente, presentamos las conclusiones.

11.2. *Introduction*

Many proven and potential technological applications of lanthanide ions in solids are linked to their numerous electronic excited states.^{11,120,150} The study and understanding of their optical properties is the goal leading a large amount of basic and applied experimental research. First principles electronic structure methods can also contribute to the leading goal because they can be applied to these systems to calculate the electronic structure of their excited states and facilitate analyses, interpretations, and predictions of their spectral features.

The theoretical studies can complement experimental data and they are particularly useful when the spectral features become more complex and the empirical models for interpretation fail. In most of the cases, this is due to the electronic structure of the excited manifolds of the doped lanthanide ion becomes very ligand and host dependent, such as is the case of the excited $4f^{N-1}5d$ manifolds. This characteristic which, however, makes them very attractive on the line of tuning the optical properties.

All the excited states of Yb^{2+} -doped crystals belong to this category because the only member of the atomic-like $4f^N$ manifold is the $4f^{14}$ ground state.^{20,21,23,67,140,143,151,152} As a consequence, notable host variations of its spectral features have been reported and reviewed.^{22,23}

In Chapter 10 we show that in Yb^{2+} -doped SrCl_2 crystals the existence of unexpected excited states, whose electronic structure departs drastically from any of the free ion. The new excited states show double-well potential energy surfaces and dual electronic structure resulting from avoided crossings between Yb-trapped exciton states and $4f^{13}6s^1$ states.

The double-well excited states lie above and close in energy to the $4f^{13}5d^1$ manifold, with which they interact strongly through spin-orbit coupling. Altogether, the resulting excited state electronic structure of Yb^{2+} -doped SrCl_2 crystals is far more complex than deduced from experiments and their empirical analyses.^{20,21,23} These findings urge the calculation and reinterpretation of the absorption and emission spectra of Yb^{2+} -doped SrCl_2 crystals in which it takes into account the the new excited electronic structures.

The objective of this chapter is to calculate and reinterpret of the absorption and emission spectra of Yb^{2+} -doped SrCl_2 and their comparison with the experimental data available. In the first section, we present a summary of the Chapter 10 in order to help the study of the spectra and their analysis. In the next section, we analyse the spectrum absorption results comparing the obtained data with the experiments and performing a new interpretation. After that, we discuss the emission spectrum using both theoretical and experimental results. Finally, we present some conclusions.

11.3. Estructura electrónica de los estados excitados

Como vimos en el Capítulo 10 las superficies de energía potencial de los estados excitados del Yb^{2+} dopado en SrCl_2 presentan una estructura electrónica muy compleja debida a la gran mezcla configuracional extensa inducida por el acoplamiento espín-órbita.

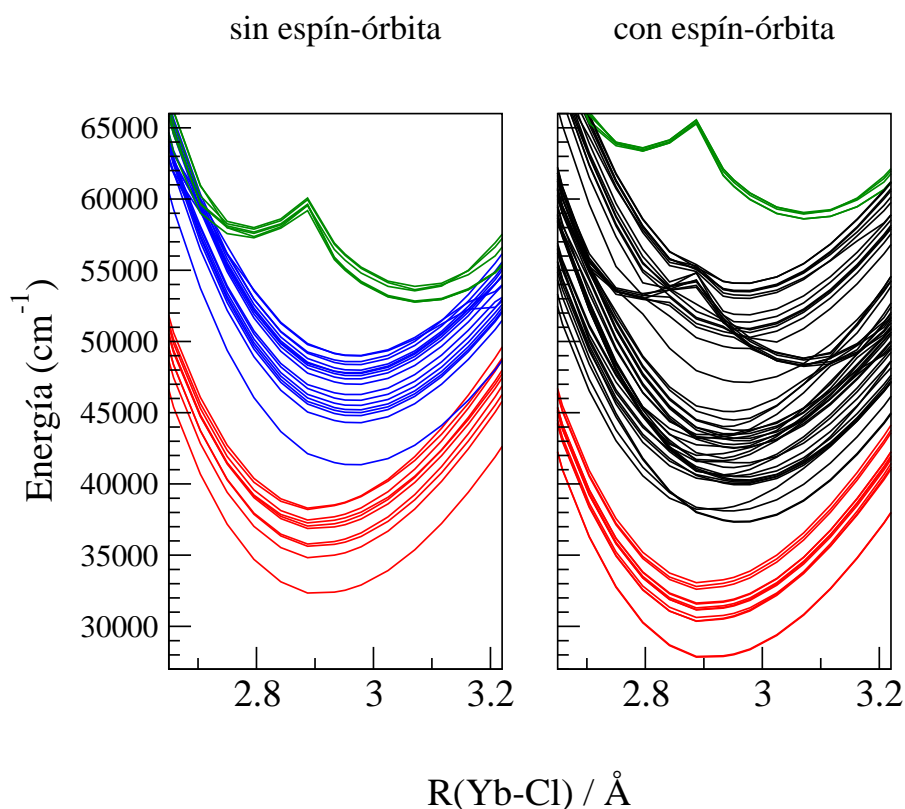


Figura 11.1: Curvas numéricas de energía potencial para el modo vibracional de respiración del $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ con carácter dominante $4f^{13}5d(e_g)^1$ (rojas), $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ (azules) y $[4f^{13}a_{1g}^{bTE} - 4f^{13}6s^1]$ (verdes), en orden creciente de energía. Izquierda: resultados sin espín-órbita. Derecha: resultados con espín-órbita. Los estados cuyas curvas son de color negro corresponden a una fuerte mezcla configuracional.

Sin acoplamiento espín-órbita encontramos que los estados excitados se agrupan en tres conjuntos, como puede verse en la Figura 11.1 , izquierda. Los dos primeros conjuntos,

en orden creciente de energía, corresponden a estados con carácter configuracional dominante $4f^{13}5d(e_g)^1$ y $4f^{13}5d(t_{2g})^1$, respectivamente. El tercero contiene estados excitados con superficies de energía potencial con doble mínimo y estructuras electrónicas duales, resultado de cruces evitados a la distancia crítica de 2.98 Å, entre excitones atrapados en Yb, $4f^{13}a_{1g}^{YbTE}$ (más estables a distancias cortas), y estados $4f^{13}6s^1$ (más estables a distancias largas). El análisis de la densidad electrónica de los estados excitónicos muestra su carácter de preionización dado que el electrón excitado parece estar localizado fuera del cluster YbCl_8 , en las seis posiciones intersticiales vacías de la estructura de fluorita del SrCl_2 . Además, la distancia de enlace Yb–Cl (mínimo a la distancia corta) para estos estados es muy parecida a la del estado fundamental del Yb^{3+} dopado en SrCl_2 .

Al incluir el acoplamiento espín-órbita aparecen cuatro grupos de estados, debido a que este acoplamiento afecta más fuertemente a la subcapa $4f^{13}$, desdoblándola en las componentes $4f^{13}(J=7/2)$ y $4f^{13}(J=5/2)$ (Figura 11.1, derecha).

Solamente el primer y el último grupo (por orden de energía) de estados mantienen un carácter configuracional dominante: $4f^{13}(7/2)5d(e_g)^1$ para los estados de menor energía (curvas de color rojo, Figura 11.1) y $[4f^{13}(5/2)a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}(5/2)6s^1]$ para los estados de mayor energía (curvas de color verde con doble mínimo, Figura 11.1). El segundo y tercer grupos muestran una mezcla configuracional extensa fruto de la interacción entre las configuraciones $4f^{13}(5/2)5d(e_g)^1$ y $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})^1$, por un lado y $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})^1$ y $[4f^{13}(7/2)a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}(7/2)6s^1]$, por otro.

La existencia de estos estados con doble mínimo no era conocida antes de nuestros cálculos *ab initio*. Sin embargo, la peculiar forma de las curvas de energía y la estructura electrónica dual que presentan, afectan a los estados $4f^{13}5d(t_{2g})^1$, ya que se mezclan con éstos a través del acoplamiento espín-órbita. Por lo tanto, la interpretación de la espectroscopía del $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$ debe considerar su presencia entre los estados excitados de este material.

11.4. Espectro de absorción

En esta sección presentamos los resultados de los cálculos del espectro de absorción del $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$. Primero trataremos de deducir la precisión de las energías de transición y las estructuras calculadas usando los datos experimentales más precisos como referencia, los cuales se encuentran en la zona de bajas energías del espectro. En segundo lugar, describiremos las tres regiones en las que está dividido el espectro de absorción. En cada caso, asignaremos las características espectrales comparando los niveles experimentales y teóricos, los intervalos de energías y las intensidades. Reinterpretaremos el espectro y haremos alguna predicción que pudiera orientar futuros trabajos experimentales. Por último, comentaremos las características básicas de la absorción desde los estados excitados.

11.4.1. Niveles de energía más bajos. Precisión de los cálculos

El análisis de la precisión de los cálculos por comparación directa con los datos experimentales puede llevarse a cabo en dos pasos. Esto nos revela la respuesta de los métodos usados ante los requerimientos impuestos por el cálculo de las transiciones energéticas del Yb^{2+} dopado en SrCl_2 . En un primer paso, sólomente usamos los datos experimentales más precisos, que incluyen los orígenes electrónicos y sus progresiones vibracionales, para comparar con los valores teóricos. Los análisis sugieren la existencia de un error sistemático en todas las transiciones desde el estado fundamental, el cual es importante aislar, dado que muchas de las propiedades, discusiones y conclusiones dependen de este error. En un segundo paso, comparamos las energías experimentales y teóricas tomando como referencia el primer estado permitido por momento dipolar eléctrico ($1 T_{1u}$), lo cual nos muestra las discrepancias específicas para cada estado excitado. El primer paso lo analizamos en esta sección mientras que el segundo, así como la asignación y la interpretación de los datos experimentales, lo llevamos a cabo en la siguiente.

De acuerdo con los análisis y los resultados obtenidos en el Capítulo 10, los trece estados excitados más bajos poseen carácter configuracional dominante $4f^{13}(7/2)5d(e_g)^1$. En la Tabla 11.1 presentamos las distancias de equilibrio, las diferencias de energía mínimo a mínimo relativas al estado fundamental y las frecuencias de vibración totalmente simétricas a_{1g} junto con los datos experimentales disponibles.

Sólamente han sido medidos dos orígenes electrónicos de simetría T_{1u} , a partir de las progresiones vibracionales observadas en los espectros de absorción^{20,23} y emisión^{151,152} a bajas temperaturas (Tabla 11.1). Estos dos orígenes son asignados a los niveles $1 T_{1u}$ y $4 T_{1u}$ en este trabajo y sus energías son sobrestimadas en $3500\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$. Un error similar (3631 cm^{-1}) se encuentra para el nivel $3 T_{1u}$, cuyo origen electrónico se puede deducir a partir de una banda muy débil y ancha observada a 28590 cm^{-1} que fue asignada al primer miembro de la progresión de $213 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$. Dos orígenes adicionales han sido reportados ($1 E_u, 2 T_{2u}$) cuyas líneas 0-0 no pueden ser observadas directamente ya que las únicas transiciones permitidas por momento dipolar electrónico desde el estado fundamental A_{1g} son aquellas que involucran estados T_{1u} . No se conoce la energía de las líneas 0-0 del estado $1 E_u$, pero debería encontrarse entre el origen vibrónico más alto en emisión (24958 cm^{-1}) y el origen vibrónico más bajo en absorción (25088 cm^{-1}) medidas a baja temperatura¹⁴³ (4.2 K). Su energía ha sido estimada también mediante extrapolación de las diferencias de energías entre los máximos de las bandas $1 E_u$ y $1 T_{1u}$ desde temperatura ambiente hasta 10 K.²³ La energía del origen $2 T_{2u}$ ha sido deducida a partir de estudios experimentales de los efectos de la compresión uniaxial y de los campos magnéticos, a muy baja temperatura (4.2 K y 1.8 K), los cuales permiten observar sus componentes de simetría más bajos y sus progresiones vibracionales.^{151,152}

Tabla 11.1: Niveles de energía de las configuraciones $4f^{14}$ y $4f^{13}(7/2)5d(e_g)$ para el $\text{SrCl}_2\text{:Yb}^{2+}$. Resultados experimentales y teóricos. Distancias de enlace Yb–Cl, R_e , en Å, frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, y energías del fonón 0-0, en cm^{-1} . Los valores que no son observados directamente se dan entre corchetes.

Estado	R_e		línea del fonón 0-0				$\bar{\nu}_{a_{1g}}$		
	teoría	teoría (error)	experimento		teoría	experimento			
			Refs. ^{20,143}	Ref. ¹⁵²		Ref. ²³	Ref. ²⁰	Ref. ¹⁵²	Ref. ²³

1 A_{1g}	2.955	0	0	0	0	189		206±2 ^a	209±2 ^b
1 E_u	2.906	27781 (2800)	[24958–25088] ^c		[25252] ^d	197			
1 T_{2u}	2.906	27828				196			
2 T_{2u}	2.898	30332 (3294)		[27038] ^e		208			
1 A_{2u}	2.897	30357				210			
1 T_{1u}	2.900	30598 (3549)	27049 ^f	27045 ^{a,f}	27049 ^g	203	215 ^f	210±3 ^f	213±3 ^g
2 E_u	2.900	31125				203			
1 A_{1u}	2.899	31151				206			
2 T_{1u}	2.899	31269				205			
3 T_{2u}	2.900	31538				203			
3 T_{1u}	2.900	31606 (3161)			(28377) ^g	200			213±3 ^g
3 E_u	2.898	32590				207			
4 T_{1u}	2.896	32795 (3746)			29049 ^g	207	215 ^f		
4 T_{2u}	2.894	33058				209			

El error de los valores teóricos es menor para el nivel 1 E_u (2800 cm^{-1}) y muy similar a los que comentamos anteriormente para el 2 T_{2u} (3300 cm^{-1}). El promedio del error de los cálculos para todos los orígenes ya discutidos es de 3300 cm^{-1} , lo que corresponde a una sobreestimación del 10-13 %. Como mostramos en esta tesis (Capítulo 10), las transiciones $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$ se veían incrementadas en 30000 cm^{-1} cuando incluíamos la correlación dinámica. Como vimos, este incremento era debido al hecho de que la

^aDe la progresión vibracional del espectro de emisión a 4.2 K.

^bDe la progresión vibracional del espectro de emisión a 10 K.

^cOrigen vibrónico estrecho en el espectro de emisión de Witzke¹⁴³ a 4.2 K

^dExtrapolación de la separación entre los máximos $1T_{1u}-1E_u$ a desde temperatura ambiente hasta 10 K.

^eNo se observa directamente. Valor deducido a partir de los efectos de los campos aplicados a los espectros de emisión a 4.2 y 1.8 K.

^fDe la progresión vibracional del espectro de absorción a 4.2 K.

^gDe la progresión vibracional del espectro de absorción a 10 K. Entre paréntesis: estructura ancha centrada en 28590 cm^{-1} . En principio, asignada al primer miembro de la progresión 213 cm^{-1} del origen 3 T_{1u} .

correlación electrónica es mucho mayor para los pares $4f-4f$ que para los pares $4f-5d$. Dado que el Yb^{2+} tiene el mayor número de pares $4f-4f$ que son sustituidos, ya que tiene 14 electrones en la capa f en el estado fundamental. Esto hace que este ion sea más exigente a la hora de incluir la correlación electrónica. Por lo tanto, es de esperar que el error cometido a la hora de describir la correlación electrónica en el Yb^{2+} sea el mayor de toda la serie, lo cual explica que las discrepancias con el experimento sean mayores de lo habitual (10-13 %).

El espaciado de energía deducido a partir de las progresiones vibracionales observadas en los espectros experimentales nos permite determinar la frecuencia de vibración totalmente simétrica del cluster YbCl_8 para el estado fundamental y para los tres estados excitados $1 T_{1u}$, $3 T_{1u}$ y $4 T_{1u}$. Las discrepancias entre los datos experimentales y los valores teóricos calculados son del 8-10 % para el estado fundamental y del 3-6 % para los estados excitados.

La comparación directa de las distancias de enlace con los experimentos no es posible dado que no existen, hasta donde sabemos, datos experimentales EXAFS ni de del estado fundamental ni de los estados excitados. No obstante, se puede deducir su calidad indirectamente. Por un lado, estudios teóricos han mostrado que el signo de los desplazamientos en las transiciones de energía $f-d$ inducidas por la presión y el signo del cambio en la distancia de enlace en transiciones $f-d$ es el mismo, de modo que se predijeron desplazamientos al rojo inducidos por presión para las transiciones $f-d$ más bajas del Ce^{3+} dopado en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, donde la distancia de enlace es más corta en el estado d .¹²⁹ Estas predicciones han sido confirmadas experimentalmente en Ce^{3+} dopado en $\text{Cs}_2\text{NaLuCl}_6$ ¹⁵³ y se han encontrado las mismas características en coordinación cúbica para el Sm^{2+} en SrF_2 .^{154,155} En la misma línea, se ha encontrado un desplazamiento al rojo (11 cm^{-1}) y un pequeño desdoblamiento (1.5 cm^{-1} aprox.) en la banda 0-0 de absorción $1 A_{1u}-1 T_{1u}$ a 27045 cm^{-1} en Yb^{2+} dopando en SrCl_2 ,¹⁵¹ como resultado de la aplicación de presión uniaxial ($P_{(100)}=10 \text{ kg/mm}^2$) a 4.2 K. Este desplazamiento al rojo observado apoya el signo negativo en el cambio de la distancia de enlace en la excitación $1 A_{1u}-1 T_{1u}$, que puede ser deducido a partir de las distancias de enlace presentadas en la Tabla 11.1: -0.055 Å . Por otro lado, la magnitud del incremento en la distancia de enlace (el cuadrado de dicha magnitud) está fuertemente relacionado con la intensidad relativa de las líneas de las progresiones vibracionales construidas a partir de un origen electrónico, así que es útil comparar las formas de las bandas experimentales y teóricas asociadas con el primer nivel T_{1u} en la Figura 11.2. Se observa un buen acuerdo, la intensidad de las líneas 0-0, 0-1 y 0-2 decrece en ambos espectros y su espaciado es muy similar, lo que sugiere que el valor absoluto de la diferencia de distancias (offset) $|\Delta R_e(1T_{1u})| = |R_e(1T_{1u}) - R_e(1A_{1g})| = 0.055 \text{ Å}$, está también en buen acuerdo. Sin embargo, cabe destacar que el origen 0-0 aparece como una línea más estrecha que las restantes bandas experimentales, hecho que ha sido detectado por los autores del trabajo experimental,²⁰ y que la banda experimental incluye miembros de otras secuencias vibracionales. Esto sugiere que la intensidad de la línea 0-0 podría ser menor que la que indica su altura relativa, lo que sugeriría una diferencia de distancias mayor (en valor absoluto). Una diferencia de distancias como la usada para producir la envolvente en la Figura 11.2, interior, $|\Delta R_e(1T_{1u})| = 0.075 \text{ Å}$, podría ser más precisa en ese caso. Por lo tanto, podemos concluir que el error del valor teórico podría ser del orden de 0.02 Å . Esto también puede ser aplicado a la diferencia de distancias

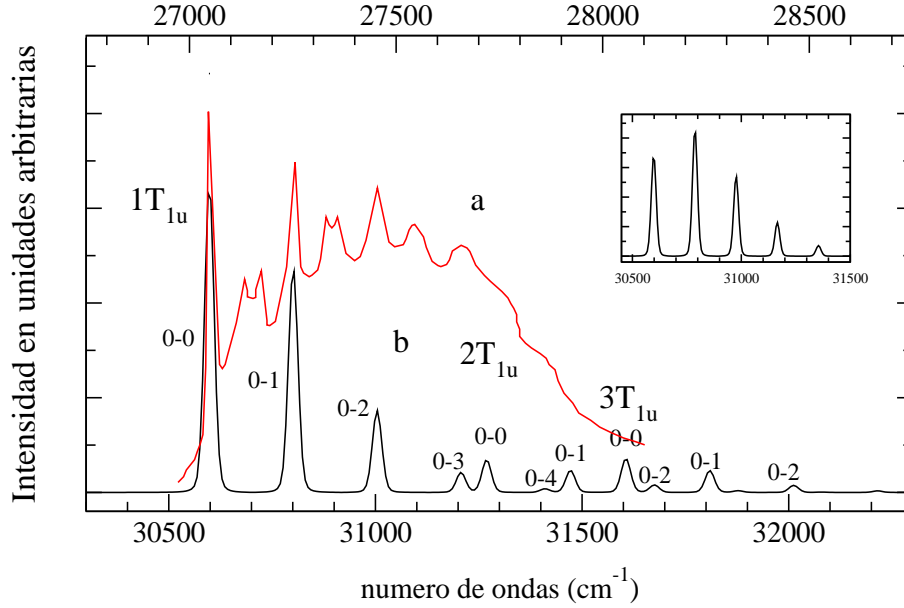


Figura 11.2: Bandas más bajas de los espectros de absorción del $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$. a: Espectro experimental de Kaplyanskii.¹⁵² b: Progresiones vibracionales del modo de vibración a_{1g} para los tres estados T_{1u} más bajos (ver Tabla 11.1). Interior: Progresión vibracional del estado $1 T_{1u}$ calculado usando $[R_e(1 T_{1u}) - R_e(1 A_{1g})] = 0.0075 \text{ \AA}$.

de los restantes estados excitados de la configuración $4f^{13}(7/2)5d(e_g)^1$ presentados en la Tabla 11.1.

11.4.2. Espectro de absorción del estado fundamental

Presentamos en la Tabla 11.2 los niveles de energía calculados correspondientes a las transiciones permitidas por momento dipolar eléctrico $1 A_{1u} \rightarrow 1 T_{1u}$ junto con los datos experimentales de los trabajos de Piper *et al.*,²⁰ Pan *et al.*²³ y Loh.²¹ Todas las energías las referimos a la de la línea 0-0 del nivel $1 T_{1u}$ para facilitar la comparación con los datos experimentales. Esto es muy conveniente teniendo en cuenta el error sistemático de sobrestimación de las líneas 0-0 calculadas, discutido en la sección anterior. Las energías experimentales corresponden al máximo de la banda y están referidas a la línea 0-0 del $1 T_{1u}$ observada por Piper *et al.*²⁰ a 27049 cm^{-1} . Damos también, en la Tabla 11.2, las fuerzas de oscilador relativas, f_i/f_1 . Los valores experimentales de Piper *et al.*²⁰ fueron obtenidos tras realizar correcciones debidas a la absorción del fondo las cuales no pudieron ser determinadas con gran precisión y por tanto no se conocen con gran fiabilidad.

Tabla 11.2: Energías teóricas y experimentales y fuerzas de oscilador de absorción de los niveles $i T_{1u}$ con respecto al $1 T_{1u}$. Desplazamientos con respecto al estado fundamental $\Delta R_e(iT_{1u}) = R_e(iT_{1u}) - R_e(1A_{1g})$ en Å. Las energías experimentales están referidas a la línea 0-0 del $1 T_{1u}$ a 27049 cm^{-1} del espectro de Piper *et al.*²⁰ y se listan de acuerdo con dicho trabajo. Se dan también los datos adicionales y asignaciones extras de los trabajos de Pan *et al.*²³ y Loh.²¹ Los errores teóricos de las energías relativas se dan entre paréntesis, el error cuadrático absoluto, rms.

nivel	teoría ^a				experimento			
	ΔR_e	energía (error)	f_i/f_1		Piper <i>et al.</i> ²⁰ ^b	Pan <i>et al.</i> ²³ ^c	Loh ²¹	
					energía f_i/f_1	energía f_i/f_1	asig.	energía asig. ^d
Región 1, niveles $4f^{13}(7/2)5d(e_g)$								
1 T_{1u}	-0.055	0	0	1.000	0	1.0	0	0 1 7/2, e_g
2 T_{1u}	-0.056	671		0.059				
3 T_{1u}	-0.055	1008	-320	0.065		(1328)	1451	1'
4 T_{1u}	-0.059	2197	187	0.002	2010	0.04 2000		1''
Región 2, niveles $4f^{13}(5/2)5d(e_g) + 4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})$								
5 T_{1u}	-0.011	7505	-484	0.553	7989	0.15	0.13 7/2, s	II-III 7/2, e_g
6 T_{1u}	-0.012	9507		0.042			9051	II-III
7 T_{1u}	-0.011	9942	-228	0.153	10170	0.07	0.16	II-III
8 T_{1u}	-0.007	10544	-32	0.619	10576	0.1	0.20	1 5/2, e_g
9 T_{1u}	+0.006	11938		0.002				
10 T_{1u}	-0.004	12171	472	1.246	11699	1.9	1.1	1'
11 T_{1u}	-0.024	12565		1.629				
12 T_{1u}	-0.013	12909	209	0.361	12700	0.59	1.1	1''
13 T_{1u}	-0.010	14478	438	7.935	14040	3.4	2.4	1 7/2, t_{2g}
							15151	1'
							15701	1''
Región 3, niveles $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g}) + [4f^{13}(7/2)a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}(7/2)6s]$								
14 T_{1u}	+0.116	17711	-362 ^e	8.381	18745	1.1	0.2 5/2, s	II-III 5/2, e_g
15 T_{1u}	+0.121	18203		0.001				
16 T_{1u}	+0.056	19307	-80	0.644	19387	1.1	0.4	II-III
							20851	II-III
17 T_{1u}	+0.020	20700	-826	14.856	21526	4.4	2.8	II-III 7/2, t_{2g}
18 T_{1u}	+0.013	21256		0.045			22651	II-III
19 T_{1u}	+0.012	22914	-440	0.113	23354	1.2	1.8	II-III
20 T_{1u}	+0.010	23466		0.147				

21 $T_{1u} + 0.125$ 28397 0.009

rms

394

En el trabajo de Pan *et al.*²³ se aplicaron correcciones de fondo diferentes a los valores experimentales de Piper *et al.*,²⁰ así que damos los valores de las correspondientes f_i/f_1 , en la Tabla 11.2, cuando los valores difieran de los de Piper *et al.*²⁰ Las diferencias de distancias de equilibrio entre el estado excitado y el estado fundamental también se presentan en la Tabla 11.2, donde $\Delta R_e(iT_{1u}) = R_e(iT_{1u}) - R_e(1A_{1g})$. El cuadrado de este valor determina la forma de la progresión vibracional a_{1g} . En la Figura 11.3 presentamos el espectro de absorción calculado, que está construido a partir de la superposición de las progresiones vibracionales a_{1g} de cada origen $i T_{1u}$ utilizando las constantes espectroscópicas de las Tablas 10.3 y 11.2 y usando la aproximación semiclásica de dependiente del tiempo de Heller¹¹⁷⁻¹¹⁹ (ver Apéndice B), usando diferentes parámetros de ensanchamiento (35 y 5 cm^{-1} para los espectros de baja y alta resolución respectivamente). La escala de energía inferior está referida también a la línea 0-0 del origen $1 T_{1u}$; la escala superior refiere a las energías de transición calculadas -3500 cm^{-1} . Las curvas de energías de todos los $i T_{1u}$ las presentamos en la misma figura, en el interior, para facilitar la discusión.

El espectro de absorción calculado está dividido en tres regiones. En la primera región, Región 1, sólo se observa una banda (Figura 11.3, Tabla 11.2) y es el resultado de la superposición de los primeros cuatro orígenes y está dominada por la progresión del $1 T_{1u}$ que es la más intensa. Solamente unos pocos estados del $\text{SrCl}_2\text{:Yb}^{2+}$ poseen un carácter configuracional dominante, siendo éste el caso de los cuatro primeros estados T_{1u} que tienen un carácter configuracional $4f^{13}(7/2)5d(e_g)^1$. El primer origen, $1 T_{1u}$, ha sido discutido en la sección anterior y el segundo origen, $2 T_{1u}$, no ha sido detectado experimentalmente, probablemente, porque reside aproximadamente 670 cm^{-1} por encima del $1 T_{1u}$ y por tanto está inmerso en la progresión vibracional a_{1g} del $1 T_{1u}$ (ver Figura 11.2).^{20,23,152} Las bandas asociadas a los orígenes $3 T_{1u}$ y $4 T_{1u}$ han sido detectadas experimentalmente y podemos asignarlas con nuestros cálculos. El valor de 2010 cm^{-1} del trabajo de Piper *et al.*²⁰ (Tabla 11.2) corresponde a la diferencia entre los máximos de las bandas $4 T_{1u}$ y $1 T_{1u}$. Esta diferencia debería de ser muy parecida a la diferencia entre las líneas 0-0

^aEnergías correspondientes a las diferencias mínimo a mínimo: $T_e(iT_{1u}) - T_e(1T_{1u})$. Las fuerzas de oscilador de absorción relativas, f_i/f_1 , han sido calculadas a la distancia de equilibrio del estado fundamental, 2.955 Å .

^bDel espectro de absorción a 4.2 K. Las energías correspondientes al máximo de la banda iT_{1u} están referidas a la línea 0-0 del $1T_{1u}$ a 27049 cm^{-1} , excepto para los máximos del $4T_{1u}$ (29272 cm^{-1}) y $16T_{1u}$ (46649 cm^{-1}) que están referidos al máximo de la banda del $1T_{1u}$ a 27262 cm^{-1} .¹²⁰

^cDel espectro de absorción a 10 K. Asignación previa entre paréntesis. Las energías corresponden a la diferencia de líneas 0-0 de $iT_{1u} - 1T_{1u}$. Fuerzas oscilador relativas de Piper²⁰ con corrección de fondo de Pan.²³

^d1, 1', 1'': tres tipos de Yb^{2+} aislados. II-III: tres tipos de posiciones Yb^{2+} con vecinos Yb^{3+} . niveles $5/2, t_{2g}$ en la región del ultravioleta de vacío.

^eError del pico de la banda $14T_{1u}$ calculado a 18383 cm^{-1} .

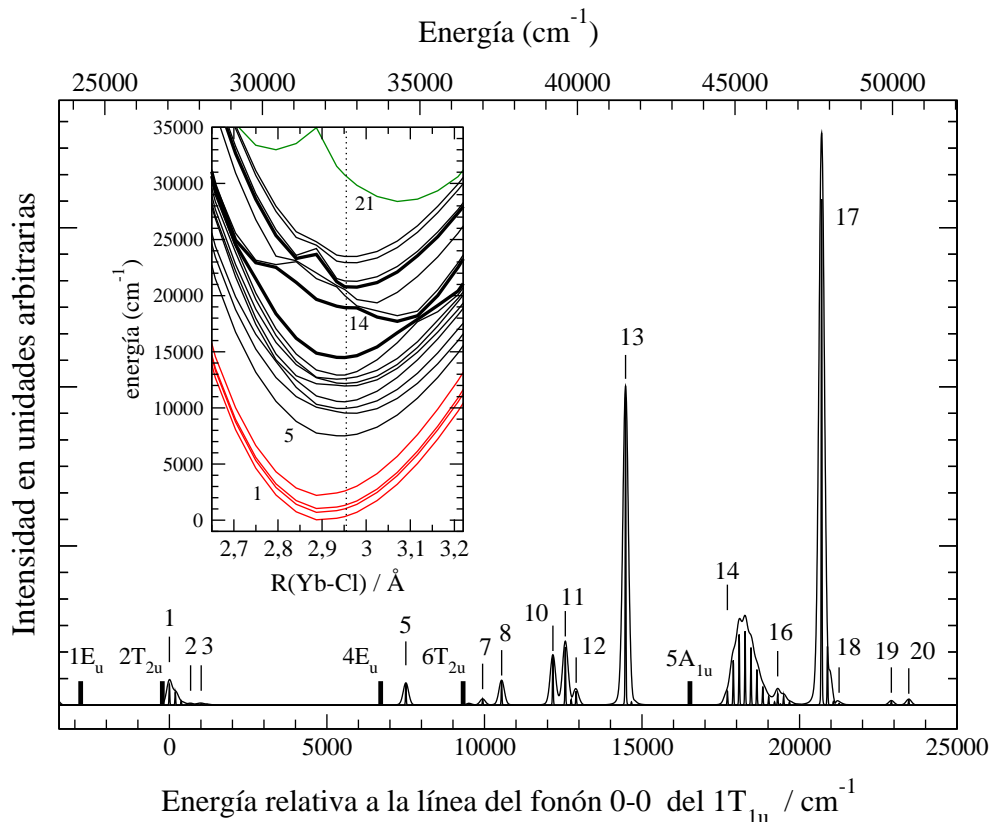


Figura 11.3: Espectro de absorción teórico del $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$ calculado a partir de los datos SO-CI de la Tabla 10.3 usando diferentes parámetros de ensanchamiento (40 y 5 cm^{-1} para el espectro de baja y alta resolución respectivamente). Se indican los orígenes electrónicos T_{1u} más intensos con números enteros. Algunas transiciones prohibidas por momento dipolar eléctrico se representan con barras verticales. Inserción: Curvas de energía potencial de todos los estados de simetría T_{1u} referidos al estado $1 T_{1u}$ y sus constantes espectroscópicas se dan en la Tabla 10.3.

de ambos estados, ya que tienen progresiones vibracionales muy similares,^{20,23} lo que corresponde con sus diferencias de distancias de equilibrio análogas con respecto al estado fundamental (-0.059 y -0.055 Å , respectivamente). Esta asignación nos lleva a un error absoluto máximo y medio de 320 cm^{-1} y 254 cm^{-1} en sus energías, respectivamente.

La Región 2 comienza a 5000 cm^{-1} a continuación, entre 7500 y 14500 cm^{-1} por encima del $1 T_{1u}$ Figura 11.3. Comprende los orígenes $i T_{1u}$ ($i=5-13$) agrupados en cuatro bandas formadas por la superposición de los orígenes: 5 para la primera banda, 7 y 8 para la segunda, 10, 11 y 12 para la tercera y 13 para la última, todos ellos con una intensidad no despreciable, y cuya progresión vibracional está dominada por la línea 0-0. De todos ellos, la banda más intensa corresponde al origen $13 T_{1u}$.

Intervalos de energía, separación entre bandas y patrones de intensidad similares pueden encontrarse en los espectros experimentales de Piper *et al.*²⁰ y Pan *et al.*,²³ por lo que la asignación de las bandas a través de las energías y las fuerzas de oscilador relativas calculadas no es complicado (ver Tabla 11.2) y nos lleva a los siguientes errores absoluto máximo y medio para las energías: 484 y 310 cm^{-1} , respectivamente. Dos picos adicionales, muy débiles, han sido observados por Loh,²¹ los cuales se encuentran en el gap de

energía existente entre los orígenes 13 T_{1u} y 14 T_{1u} . Estas señales no han sido observadas en ninguno de los trabajos anteriores^{20,23} y tampoco encajan con ninguno de los valores teóricos calculados.

Los estados excitados $i T_{1u}$ ($i=5-13$) responsables de la Región 2 son el resultado de una mezcla configuracional entre $4f^{13}(5/2)5d(e_g)^1$ y $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})^1$ inducida por el acoplamiento espín-órbita, como vimos en el Capítulo 10, y sus distancias de enlace Yb-Cl toman valores intermedios con respecto a los estados independientes del espín $4f^{13}5d(e_g)^1$ y $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ (inserción en la Figura 11.3). Como consecuencia, las diferencias de distancias de equilibrio entre el estado fundamental y los estados excitados $i T_{1u}$ se encuentran cercanas al promedio de los valores correspondientes en los cálculos sin espín-órbita, $\Delta R_e[4f^{13}5d(e_g)] = -0.055$ y $\Delta R_e[4f^{13}5d(t_{2g})] = +0.013$ Å y son notablemente más pequeños que en los estados $i T_{1u}$ ($i=1-4$). Como resultado, la línea 0-0 es la más intensa y además es el único miembro de la progresión vibracional a_{1g} que se observa para las transiciones $1 A_{1g} \rightarrow i T_{1u}$ ($i=5-13$), en contraste con las progresiones observadas, tanto experimentales como teóricas, para los estados más bajos $i T_{1u}$ ($i=1-4$) (Figuras 11.3 y 11.2). Esto explica porqué no se han observado progresiones vibracionales en esta parte del espectro de absorción^{20,21,23} mientras que sí han sido detectados en los orígenes más bajos $1 T_{1u}$ y $4 T_{1u}$. Además indica que los picos de energía que se presentan en la Tabla 1 de Piper *et al.*,²⁰ corresponden a líneas 0-0, de acuerdo con los cálculos, así que las diferencias de energías de la Tabla 11.2 para los niveles $i T_{1u}$ ($i=5-13$) corresponden a diferencias de energía entre líneas 0-0 y son directamente comparables con los valores teóricos. La intensidad, relativamente grande, del origen 13 T_{1u} (calculada y medida) es debida a la contribución (13 %) del término $5^1 T_{1u}$ a la función de onda espín-órbita. Por un lado, tenemos que el término $^1 P_u$ es el único estado $4f^{13}5d^1$ que puede dar una transición permitida por momento dipolar eléctrico desde el estado fundamental $4f^{14}^1 S_g$ en el ion libre Yb²⁺ sin acoplamiento espín-órbita. Por otro lado, el $5^1 T_{1u}$ es el estado $4f^{13}5d^1 \rightarrow ^1 T_{1u}$ del Yb²⁺ dopado en el cristal que mantiene el mayor carácter atómico $4f^{13}5d^1 \rightarrow ^1 P_u$ como discutimos en el Capítulo 8. Por tanto, el término más eficiente a la hora de posibilitar las transiciones por momento dipolar eléctrico es el $5^1 T_{1u}$, dado que transporta las reglas de selección atómicas $^1 S_g \rightarrow ^1 P_u$ a las transiciones en el cristal. Este argumento explica igualmente la intensidad de los estados 14 T_{1u} (26 % $5^1 T_{1u}$) y 17 T_{1u} (44 % $5^1 T_{1u}$) que se discute más adelante.

La Región 3 comienza unos 2500 cm⁻¹ a continuación del 13 T_{1u} , entre 17700 y 23500 cm⁻¹ por encima del 1 T_{1u} (Figura 11.3 y Tabla 11.2). Este conjunto comprende a los orígenes $i T_{1u}$ ($i=14-20$) agrupados en cuatro bandas resultantes de los orígenes 14, 16, 17 y, por último, 19 y 20, todos ellos con una intensidad no despreciable. Las progresiones de estas bandas son muy diferentes, las correspondientes a los orígenes 14 T_{1u} y 17 T_{1u} son las más intensas, siendo este último el origen más intenso de todo el espectro de absorción. De nuevo, la comparación con las bandas de energía experimentales, separación entre bandas y fuerzas de oscilador relativas con los datos experimentales de Piper *et al.*²⁰ y Pan *et al.*,²³ nos permite llevar a cabo la asignación sin dificultades. Esto nos da unos errores absolutos máximo y medio 826 cm⁻¹ y 427 cm⁻¹, respectivamente. Dos picos adicionales, muy débiles, fueron observados por Loh,²¹ que se encuentran en las inmediaciones de los orígenes 17 T_{1u} y 19 T_{1u} .

[illegible]

$17T_{1u}$										
$4f^{13}5d(t_{2g})$										
4	$^3T_{1u}$								5.13	
2	3E_u	19.06	16.61	15.97					12.96	14.82 15.03 14.63 15.26 14.73
3	$^3T_{2u}$	25.43	21.21	20.85				8.13	20.82 20.32 20.38 20.28 15.93 18.90	
3	$^1T_{1u}$								13.16	
4	$^3T_{2u}$							18.49		
5	$^3T_{1u}$							37.14		
3	3E_u							12.80		
4	$^1T_{1u}$	6.52	5.81	5.59				5.09	5.21	
1	$^3A_{1u}$							17.48		
5	$^1T_{1u}$	34.71	41.64	43.03					43.58 45.30 45.20 45.71	
$4f^{13}a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}6s$										
6	$^3T_{1u}$				40.15			18.35		
5	$^3T_{2u}$							10.30		
6	$^1T_{1u}$				39.47			28.75		44.74 47.32

Los estados $i T_{1u}$ ($i=14-20$) son el resultado de la mezcla configuracional inducida por el acoplamiento espín-órbita entre los estados con doble mínimo [$4f^{13}(7/2)a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}(7/2)6s$] y los estados $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})$, lo que provoca que las superficies de energía potencial de estos estados sean muy anarmónicas (inserción en la Figura 11.3). Las diferencias de distancias de equilibrio incluidas en la Tabla 11.2, que corresponden al mínimo a la distancia larga, varían mucho entre los valores de las ΔR_e de las curvas de energía de los estados [$4f^{13}(7/2)a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}(7/2)6s$] y $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})$: $\Delta R_e[4f^{13}6s] = +0.122 \text{ \AA}$ (mínimo a la distancia larga) y $\Delta R_e[4f^{13}5d(t_{2g})] = +0.013 \text{ \AA}$, respectivamente. La composición de la función de onda espín-órbita también cambia drásticamente con la distancia Yb-Cl, siguiendo la forma irregular de las curvas de energía, como vemos en la Tabla 11.3. Todas estas características afectan a las bandas de absorción. Las anarmonicidades en las curvas de energía potencial y la fuerte variación del carácter de las funciones de onda espín-órbita con la distancia Yb-Cl, que hace depender al momento de transición dipolar eléctrico de la distancia Yb-Cl, implica que el método que utilizamos para calcular los perfiles de las bandas¹¹⁷⁻¹¹⁹ sea más aproximado en esta zona del espectro. Sin embargo, las siguientes discusiones y conclusiones siguen siendo válidas, una indicación de esto es que las discrepancias con los experimentos no cambian drásticamente.

La forma de la banda para el origen $14 T_{1u}$ está determinada por el valor tan grande de la fuerza de oscilador y de la diferencia de distancias de equilibrio respecto al estado fundamental. La fuerza de oscilador de absorción, f , está calculada a la distancia de equilibrio Yb-Cl del estado fundamental, en la cual, la contribución del estado que posibilita la transición, $4f^{13}5d^1-5 ^1T_{1u}$, a la función de onda espín-órbita de carácter dominante $4f^{13}5d(t_{2g})^1$ es importante: 26 % $5 ^1T_{1u}$ (Tabla 11.3). La diferencia de distancias, ΔR_e , es

debida a la predominancia del carácter $4f^{13}6s^1$ en la función de onda a distancias largas (inserción en la Figura 11.3 y Tabla 11.3). Como consecuencia de esto último, la secuencia vibracional a_{1g} está muy extendida, incluyendo hasta la línea 0-7, y tiene el máximo de intensidad en la 0-3, entorno a 18400 cm^{-1} por encima de la 0-0 del $1\ T_{1u}$ y 362 cm^{-1} por debajo de la posición del pico experimental (por esta razón calculamos el error teórico usando la energía del pico de la banda, 18400 cm^{-1} , en vez de la energía de la línea 0-0, 17711 cm^{-1} en la Tabla 11.2).

Los valores de ΔR_e disminuyen para las restantes bandas $i\ T_{1u}$ ($i=16,17,20$ y 21). La $\Delta R_e(16T_{1u})$ es análoga a la de los niveles $1-4\ T_{1u}$, así pues, siguiendo la discusión de arriba, los valores teóricos son comparados con la diferencia de máximos de banda experimentales medidos entre los estados $16\ T_{1u}$ y $1\ T_{1u}$. Las restantes bandas ($17-20$) están dominadas por la línea 0-0 y las diferencias de distancias de equilibrio con el estado fundamental sugiere que los picos experimentales corresponden a orígenes electrónicos. La intensidad del $17\ T_{1u}$ proviene de la contribución del 44 % $5\ ^1T_{1u}$ a su función de onda, a la distancia a la que ha sido calculada la fuerza de oscilador de absorción.

Un característica notable del espectro, tanto experimental como teórico,^{20,23} es que la intensidad es máxima al final del espectro. Esto se hace mucho más evidente en los cálculos teóricos, que no incluyen la contribución de ninguna otra progresión vibracional ni la absorción de fondo en los cálculos de las intensidades relativas. De hecho, las fuerzas de oscilador calculadas de las bandas más intensas ($13, 14$ y $17\ T_{1u}$) son alrededor de un orden de magnitud mayores que las del resto (Tabla 11.2, Figura 11.3). Esto se puede comparar con las fuerzas de oscilador relativas calculadas en el espectro de absorción del Yb^{2+} dopado en el cristal CsCaBr_3 (ver Capítulo 8). En la perovskita CsCaBr_3 , la intensidad es también mayor en la parte final del espectro, pero únicamente en un factor 2 ó 3. Los resultados de los cálculos en los dos sistemas muestran un acoplamiento y una separación energética de las cinco componentes $^1T_{1u}$ del cristal correspondientes a los términos atómicos $4f^{13}5d^1\ ^1H, ^1G, ^1F$ y 1P , menores en la fluorita SrCl_2 que en el CsCaBr_3 [$T_e(5^1T_{1u})-T_e(1T_{1u})$ es 16300 y 24600 cm^{-1} respectivamente]. Como consecuencia de esto, mientras que el carácter 1P , que posibilita la transición, está concentrado prácticamente en el término $5\ ^1T_{1u}$ en $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$, está mucho más repartido entre los estados más bajos $^1T_{1u}$ en $\text{CsCaBr}_3:\text{Yb}^{2+}$. Esto ocasiona que para la primera red exista una dependencia de la intensidad con la contribución de este término $5\ ^1T_{1u}$ más pronunciada y por tanto que las bandas $13, 14$ y $17\ T_{1u}$ sean mucho más intensas, mientras que en CsCaBr_3 el carácter que posibilita la transición por momento dipolar eléctrico está más extendido entre los estados más $^1T_{1u}$ bajos lo cual reduce la diferencia entre las intensidades relativas.

También es importante resaltar el carácter excitónico de los estados responsables de la zona de más alta energía del espectro. Este carácter aparece a distancias cortas y energías más altas (más de 22000 cm^{-1} por encima del $1\ T_{1u}$. Ver Figura 11.3 y Tabla 11.3), alrededor de 49000 cm^{-1} con respecto al estado fundamental. Las estructuras electrónicas del excitón atrapado por Yb corresponden a estados de preionización (ver Capítulo 10). Por lo tanto, la presencia de estos estados sugiere la existencia de una probabilidad significativa de fotoionización cuando la muestra es irradiada con altas energías. Nuestros cálculos no nos permiten cuantificar la extensión de este proceso de fotoionización.

Finalmente, tenemos que contrastar la asignación del espectro de absorción que hemos llevado a cabo en este trabajo con las asignaciones de los trabajos experimentales.^{20,21,23} Piper *et al.*²⁰ explica todas las señales observadas como debidas sólo a excitaciones a los estados de las configuraciones $4f^{13}5d^1$. Pan *et al.*²³ reinterpreta el espectro asignando los picos a 7989 y 18745 cm^{-1} por encima del 1 T_{1u} a excitaciones a niveles $4f^{13}(7/2)6s^1$ y $4f^{13}(5/2)6s^1$, respectivamente, dado que las energías comparan con los correspondientes valores en el ion libre Yb^{2+} . Nuestros resultados están en acuerdo con esta reinterpretación sólo parcialmente: Por un lado, encontramos carácter $4f^{13}6s^1$ en algunos estados excitados, sin embargo el carácter de $4f^{13}(7/2)6s^1$ no lo encontramos por debajo del nivel 14 T_{1u} . Nuestros cálculos no apoyan la asignación del pico a 7989 cm^{-1} por encima del 1 T_{1u} al $4f^{13}(7/2)6s^1$. No obstante, sí apoyan la asignación del pico a 18745 cm^{-1} a la configuración $4f^{13}6s^1$ pero nosotros asignamos éste a una de las componentes de menor energía, $4f^{13}(7/2)6s^1$, en vez de a una de las de mayor energía $4f^{13}(5/2)6s^1$. Las interacciones que pueden desestabilizar fuertemente los estados de la configuración $4f^{13}6s^1$ las discutimos en el Capítulo 9. Los desacuerdos entre nuestros resultados y los de Loh²¹ son aún mayores. Nuestro resultados descartan la existencia de tres tipos posiciones Yb^{2+} más tres tipos diferentes de posiciones Yb^{2+} con vecinos Yb^{3+} que puedan explicar las bandas observadas. Sin embargo, los resultados obtenidos de algún modo, apoyan la hipótesis de Loh de la existencia de algún tipo de par $\text{Yb}^{2+}\text{-Yb}^{3+}$, a través de los estados excitados que tienen una estructura electrónica dual con carácter de Yb^{2+} a distancias largas y de excitón atrapado por Yb a distancias cortas (dado que el estado de oxidación del Yb en el excitón atrapado por la impureza está más cercano a III que a II). No obstante, este tipo de estados no se encuentran por debajo de la banda 14 T_{1u} .

El error absoluto máximo y la desviación cuadrática media de las energías calculadas con respecto a los valores experimentales²⁰ para todo el espectro de absorción son de 826 y 394 cm^{-1} respectivamente.

11.4.3. Espectro de absorción de estados excitados

Recientemente se ha sugerido que la absorción de estados excitados (ESA) puede ser usada para estudiar la estructura electrónica y la geometría de los estados excitados $4f^{N-1}5d^1$ y se han considerado las posibilidades de producir espectros ESA desde el estado excitado más bajo del $\text{SrCl}_2\text{:Yb}^{2+}$ usando la teoría del campo cristalino¹⁵⁶

La estructura y la geometría electrónica de los estados excitados del Yb^{2+} dopado en SrCl_2 que pueden ayudar a la interpretación de los experimentos ESA las presentamos en el Capítulo 10 en la Tabla 10.3. Los datos indican que solamente se pueden esperarse dos tipos de excitaciones: o bien excitaciones intraconfiguraciones $1 E_u \rightarrow i\Gamma_u$ dentro del conjunto de estados $4f^{13}(7/2)5d(e_g)^1$, o bien excitaciones interconfiguracionales $4f^{13}(7/2)5d(e_g)^1-1 E_u \rightarrow i\Gamma_u$ donde los estados $i\Gamma_u$ tienen una mezcla configuracional $4f^{13}(5/2)5d(e_g)^1$ y $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})^1$, de acuerdo con el análisis de las funciones de onda espín-órbita de la Tabla 10.3. Las energías de excitación desde el 1 E_u deberían de ser menores que 5300 cm^{-1} para el caso de las intraconfiguracionales y entre 9500 y 17300 cm^{-1} para las interconfiguracionales. El ancho de banda sería estrecho y variable, respectivamente, siguiendo los valores de los desplazamientos en las distancias Yb-Cl en-

tre los estados conectados por la excitación. Por último, la excitación a estados de los conjuntos de mayor energía, tienen un fuerte carácter de doble excitación lo cual, junto con la prohibición por paridad $u - u$ de todo el espectro ESA, haría la detección de las correspondientes señales muy improbable.

11.5. Espectro de emisión

11.5.1. Bandas de menor energía

Uno de los primeros estudios del espectro de emisión de cristales de SrCl_2 dopados con Yb^{2+} mostró un comportamiento luminiscente muy complejo tras una excitación con una radiación de ultravioleta cercano (334 y 312 nm).¹⁴³ Se observaron cinco bandas de emisión con máximos situados en el intervalo de 19000-26500 cm^{-1} y una variación muy compleja de las intensidades relativas con la temperatura, la longitud de onda de excitación y la concentración de la muestra. Dos de esas bandas, cuyos máximos se encuentran a 24700 y 26500 cm^{-1} a 4.2 K, tienen tiempos de decaimiento largo y corto respectivamente, y fueron asignados a las emisiones vibrónicas desde los estados $1 E_u$ y $1 T_{2u}$, en el caso de la primera banda y al estado excitado $1 T_{1u}$, cuya transición es permitida por momento dipolar eléctrico al estado fundamental $1 A_{1g}$, en el caso de la segunda banda. Los orígenes electrónicos de ambas bandas fueron investigados en los espectros de absorción y emisión, como comentamos antes, lo que sugiere que los ambos orígenes están desplazados unos 2000 cm^{-1} . Nuestros resultados también revelan la existencia de esas dos bandas, sin embargo, la energía de separación entre los orígenes de ambas es mayor que el observado (2800 cm^{-1} . Ver Tabla 11.1) debido a las discrepancias entre los experimentos y la teoría en los dos orígenes.

Las otras tres bandas, con picos a 19000, 23900 y 25400 cm^{-1} fueron descartadas como transiciones internas del ion Yb^{2+} y se denominaron bandas de defectos, que posiblemente involucrarías pares Yb^{2+} - Yb^{3+} .¹⁴³ Las primeras dos bandas son mucho menores en energía que el primer nivel del $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$, y por tanto sólo pueden corresponder a emisiones entre dos estados excitados, en caso de pertenecer a la impureza Yb^{2+} . Este tipo de excitaciones requiere que se pueble un nivel muy excitado y metaestable, bien sea por absorción desde otro estado excitado (ESA) o bien por transferencia de energía entre dos impurezas excitadas.^{17,19} Sin embargo, las energías calculadas y las estructuras electrónicas de los estados excitados de las configuraciones del Yb^{2+} dopado en SrCl_2 analizadas en el Capítulo 10 indican que este proceso es improbable cuando las longitudes de onda de excitación son 334 y 313 nm, dado que estas absorciones o emisiones entre estados excitados tendrían un carácter significativo de doble excitación, además de ser transiciones prohibidas por paridad $u - u$. Por lo tanto, los cálculos apoyan la idea de que estas bandas no son debidas a transiciones internas en el ion Yb^{2+} .

El espectro de emisión del $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$ tras excitación a de 355 nm fue medido de nuevo, recientemente, centrándose en la variación de las intensidades relativas y los tiempos de vida media de emisión espontánea con la temperatura, en el rango de 300 a 10 K.²³ Este trabajo revela la presencia de únicamente dos bandas cuya separación entre los

máximos de banda es de 1800 cm⁻¹ y con tiempos de vida media del orden de décimas de milisegundos para la banda de menor energía y décimas de microsegundos para la de mayor energía. Estos resultados confirman las observaciones y las asignaciones de las dos bandas del Yb²⁺: 1 E_u , 1 T_{2u} → 1 A_{1g} y 1 T_{1u} → 1 A_{1g} del trabajo de Witzke *et al.*,¹⁴³ e identifica las otras tres bandas del mismo trabajo debidas a impurezas en la muestra, dado que no son observadas.²³ Los tiempos de vida media de emisión de las bandas de mayor energía, medidos a temperaturas menores de 240 K, donde la contribución de la despoblación a través del decaimiento no radiativo a los estados 1 E_u y 1 T_{2u} debería de ser despreciable, han sido medidos en el rango de 0.7-0.78 μs. Los tiempos de vida media de emisión espontánea calculados en este trabajo usando la energía (30598 cm⁻¹) y los momentos de transición dipolar eléctricos del 1 T_{1u} obtenidos a su distancia de equilibrio ($\mu^2=0.072498$ u.a.) son del mismo orden de magnitud que los experimentales: 0.247 μs (este valor es de 0.358 μs cuando la energía es desplazada en -3500 cm⁻¹). La discrepancia entre los valores se puede atribuir principalmente a las contribuciones de las emisiones vibrónicas de los niveles cercanos 2 T_{2u} y 1 A_{2u} , que no están incluidos en los cálculos teóricos.

Como mencionamos anteriormente, las componentes de menor simetría del 2 T_{2u} fueron detectadas en zona de la banda 1 T_{1u} (7 cm⁻¹ por debajo del 1 T_{1u} , ver Tabla 11.1). Sin embargo, estas señales solamente se observan a muy baja temperatura (a 2 y 4.2 K) y bajo compresión uniaxial o campos externos.^{151,152} Los cálculos también sitúan este nivel por debajo del 1 T_{1u} pero con una energía de separación mayor: 266 cm⁻¹. Además, los cálculos muestran que el nivel 1 A_{2u} se encuentra muy cercano a ambos estados excitados (Tabla 11.1), sin embargo ninguna de las señales experimentales observadas por debajo del nivel 1 T_{1u} han sido atribuidas a transiciones vibrónicas de este nivel.

11.5.2. Emisión desde los niveles de mayor energía

Como acabamos de discutir, las dos bandas de emisión observadas experimentalmente tras una excitación con radiación de ultravioleta cercano (335–313 nm, 29800–31900 cm⁻¹) son debidas a las transiciones de los estados excitados de la configuración 4f¹³(7/2)5d(e_g)¹: 1 E_u y 1 T_{2u} (banda de menor energía) y 1 T_{1u} (banda de mayor energía). Hemos examinado si puede darse emisión desde niveles excitados de mayor energía en el SrCl₂:Yb²⁺ de tal modo que, en base a esta predicción, pueda investigarse experimentalmente excitando la muestra por encima de 31900 cm⁻¹ y por debajo de la absorción del cristal (7.5 eV, 60000 cm⁻¹).

Tabla 11.4: Datos de los niveles potencialmente emisores tras excitación a altas energías y características de las emisiones. Las energías de emisión calculadas han sido desplazadas en -3500 cm^{-1} . Todas la energías se dan en cm^{-1} .

nivel	gap de energía por debajo del nivel	p^a	emisión $\tau (\mu s)$	energía de emisión
$4E_u, 5T_{2u}$	4200	20	lenta	33800
$6T_{2u}, 5E_u,$	1700	9	lenta	36400
$6T_{1u}$			4.200	36600 ^b
$5A_{1u}$	2000	10	lenta	43600 ^b

Para ello, hemos analizado la estabilidad de los estados excitados de mayor energía frente al decaimiento no radiativo, en particular, frente a la relajación por multifonón a los estados excitados más bajos, presentamos los valores relevantes de los niveles potencialmente emisores en la Tabla 11.4. Los datos teóricos sugieren la existencia de tres bandas de emisión adicionales, cuyos orígenes podrían ser observados a 33800 , 36400 y 43600 cm^{-1} , debidas a la superposición de las emisiones desde $4 E_u$ y $5 T_{2u}$; $6 T_{2u}$, $5 E_u$ y $6 T_{1u}$; y $5 A_{1u}$. Con objeto de apoyar esta conclusión hemos estimado de forma aproximada el orden del proceso multifonónico, p , que podría competir con la emisión radiativa desde cada nivel $i\Gamma$, ¹²¹ $p = E_{gap}(i\Gamma)/\hbar\nu_{max}$ (ver Tabla 11.4). Para ello, hemos usado el gap de energía situado debajo del estado $i\Gamma$, $E_{gap}(i\Gamma)$ y la frecuencia de vibración totalmente simétrica del nivel situado por debajo del gap como frecuencia máxima de fonón, ν_{max} (todos estos datos se encuentran en la Tabla 10.3). Los valores de p permiten esperar que la relajación por multifonón podría ser menos eficiente a la hora de despoblar el estado excitado $4 E_u$, mientras que sería competitiva con el decaimiento radiativo en el caso del $6 T_{2u}$ y $5 A_{1u}$. También hemos calculado, para usarlo como referencia, el orden de relajación multifonón del $1 T_{1u}$, $p=12$, dado que este nivel retiene suficiente población para poder emitir incluso a temperatura ambiente, como se ha observado experimentalmente, y que la intensidad relativa de su emisión aumenta al disminuir la temperatura, lo que era de esperar dado que la velocidad del proceso multifonónico (y su despoblación) decrece a medida que disminuye la temperatura. El carácter de espín diferente entre los estados que se encuentran por encima y por debajo del gap favorece también la estabilidad de los primeros y por tanto la emisión radiativa. Mientras que $4 E_u$ y $5 A_{1u}$ son estados de alto espín (dado que la contribución a sus funciones de onda espín-órbita por términos de $S=1$ es de más del 80 %), los estados que están situados por debajo de ellos son estados

^aOrden multifonónico, $p = E_{gap}(i\Gamma)/\hbar\nu_{max}$.

^bLa excitación debería ser por debajo de la barrera de cruce con los estados más bajos. La altura de la barrera es de 1000 cm^{-1} aprox. por encima del origen electrónico.

con mezcla de espín y muestran una mezcla extensa de términos con $S=0$ y 1 . Para el estado $6 T_{2u}$ y los estados por debajo de él ocurre justo lo contrario. Finalmente, para los estados $6 T_{2u}$ y $5 A_{1u}$ encontramos barreras para cruces con estados de más baja energía, del orden de 1000 cm^{-1} , lo que puede reducir la emisión si se excita por encima de las barreras. Esta característica junto con la competición de la despoblación por multifonón comentada, sugieren que las emisiones desde los estados $6 T_{2u}$ y $5 A_{1u}$ serán observadas con mayor probabilidad si la energía de excitación que se utiliza es cercana a la de los orígenes predichos y los experimentos se llevan a cabo a temperaturas bajas.

11.6. Conclusiones

Hemos calculado los espectros de absorción y emisión del Yb^{2+} dopado en SrCl_2 usando métodos *ab initio* de la química cuántica y hemos reasignado y reinterpretado los datos experimentales disponibles. La desviación cuadrática media entre las transiciones experimentales y teóricas del espectro de absorción son de 394 cm^{-1} una vez que las energías calculadas han sido desplazadas -3500 cm^{-1} debido al error sistemático que sobrestima la energía de todos los estados excitados respecto al estado fundamental. Esta sobrestimación es debida a una corrección excesiva de la correlación en el estado fundamental por los métodos de correlación que utilizamos.

Las bandas en el espectro de absorción parecen estar agrupadas en tres regiones separadas por gaps de energía.

- Los estados excitados de la primera región ($27000\text{--}29300 \text{ cm}^{-1}$) tienen un carácter configuracional dominante $4f^{13}(7/2)5d(e_g)^1$. Las frecuencias de vibración del modo de respiración muestran un buen acuerdo con los valores experimentales y el signo y la magnitud de los desplazamientos de las distancias de equilibrio de los estados excitados con respecto al estado fundamental son consistentes con los resultados espectroscópicos a temperaturas bajas y bajo compresión uniaxial.
- Los estados de la segunda región ($34500\text{--}41500 \text{ cm}^{-1}$) muestran una fuerte mezcla configuracional $4f^{13}(5/2)5d(e_g)^1$ y $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})^1$ lo que provoca que las progresiones vibracionales estén dominadas por la línea 0-0. Esto indica que los máximos de las bandas experimentales en esta parte del espectro, observadas a baja temperatura, corresponden a orígenes electrónicos.
- La primera banda de la tercera región es la más intensa y ancha de todo el espectro de absorción. Esta banda refleja la gran complejidad de la estructura electrónica en esta parte del espectro ($44700\text{--}50500 \text{ cm}^{-1}$), donde los estados excitados muestran una mezcla inducida por el acoplamiento espín-órbita entre estados con doble mínimo [$4f^{13}(7/2)a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}(7/2)6s^1$] y $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})^1$. Esta banda toma su intensidad del carácter de $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})^1$, en particular, de la contribución de 5^1T_{1u} a la función de onda espín-órbita que posibilita la transición, y su anchura de su carácter configuracional $4f^{13}(7/2)6s^1$ que es responsable del gran desplazamiento de su distancia de enlace respecto a la del estado fundamental.

La precisión de las bandas de emisión calculadas es comparable a la del espectro de absorción. Los tiempos de vida media experimentales y calculados de las únicas emisiones permitidas por momento dipolar eléctrico observadas son: $\tau_{exp} = 0.7\text{--}0.78 \mu\text{s}$ y $\tau_{teo} = 0.247\text{--}0.358 \mu\text{s}$.

A partir de los cálculos *ab initio* obtenemos algunas predicciones que sugieren la necesidad de más trabajos experimentales. Primero, la dispersión del carácter de excitón inducida por el acoplamiento espín-órbita en la tercera región del espectro sugiere que la fotoionización debería darse por encima de 49000 cm^{-1} . Esta predicción podría comprobarse experimentalmente monitorizando la aparición de emisiones en el infrarrojo cercano características del Yb^{3+} dopado, tras la fotoionización.

Segundo, el análisis de la estabilidad de los estados excitados sugiere la existencia de tres nuevas bandas de emisión observables a energías superiores a las de los estados emisores conocidos, a 33800 cm^{-1} (emisión lenta), 36400 cm^{-1} ($\tau \sim 4.2\mu\text{s}$) y 43600 (emisión lenta). Para las dos últimas bandas el decaimiento multifonónico debería ser competitivo, así que su intensidad relativa debería aumentar a temperaturas bajas. Además, las energías de excitación deberían de ser cercanas a las de los orígenes dado que se han encontrado barreras de cruce con estados más bajos de 1000 cm^{-1} en las superficies de energía potencial.

11.7. Conclusions

We have calculated the absorption and emission spectra of Yb^{2+} -doped SrCl_2 crystals using *ab initio* methods of quantum chemistry and have reassigned and reinterpreted the available experimental data. The root mean square deviations between calculated and experimental electric dipole allowed transitions in the absorption spectrum is found to be 394 cm^{-1} once all the calculated energies are shifted by -3500 cm^{-1} to account for a systematic overestimation of the energy of all excited states with respect to the ground state, due to an overcorrection of the correlation energy of the latter by the correlation methods used.

The bands in the absorption spectra appear to be grouped in three regions separated by energy gaps:

- The excited states of the first region ($27000 - 29300 \text{ cm}^{-1}$) have a dominant $4f^{13}(7/2)5d(e_g)$ configurational character; their YbCl_8 moiety breathing mode vibrational frequencies show very good agreement with the experimental values and the sign and magnitude of their Yb–Cl bond length offshifts with respect to the ground state bond length are consistent with spectroscopic results at low temperatures under uniaxial compression.
- The states of the second region ($34500 - 41500 \text{ cm}^{-1}$) show strong $4f^{13}(5/2)5d(e_g)$ and $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})$ configurational mixing, which results in vibrational progressions dominated by the zero-phonon line, indicating that the 6 unstructured experimental band maxima observed in this part of the spectrum at very low temperature, are electronic origins.
- The first band of the third region is one of the most intense and broad bands in the whole absorption spectrum. It reflects the complex electronic structure characteristic of this part of the spectrum ($44700 - 50500 \text{ cm}^{-1}$), where the excited states show spin-orbit induced mixing between the double-well [$4f^{13}(7/2)a_{1g}^{\text{YbTE}}$ Yb-trapped exciton – $4f^{13}(7/2)6s$ impurity-state] and $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})$ configurational characters; in particular, it gets its intensity from its $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})$ configurational character (more precisely, from a significant 5^1T_{1u} spin-enabling contribution) and its width from its $4f^{13}(7/2)6s$ character, which is also responsible for a very long bond length offshift.

The accuracy of the calculated emission bands is comparable to that of the absorption spectrum, and the experimental and calculated emission lifetime of the only observed electric dipole allowed emission compare as follows: $\tau_{\text{exp}} = 0.7\text{--}0.78 \mu\text{s}$; $\tau_{\text{theo}} = 0.247\text{--}0.358 \mu\text{s}$.

Some predictions emerge from the *ab initio* calculations which suggest that more experimental work should be done in this material. First, the spin-orbit induced spreading of the Yb-trapped exciton configurational character over the third spectral region suggests that photoionization should occur above 49000 cm^{-1} ; this prediction could be proved experimentally by monitoring the appearance of characteristic Yb^{3+} -doped near-infrared emission upon photoionization.

Second, the analysis of the stability of the excited states suggests that three new emission bands should be observable above the two known emission bands of Yb^{2+} -doped SrCl_2 ; their origins should be at about 33800 cm^{-1} (slow emission), 36400 cm^{-1} ($\tau \sim 4.2\mu\text{s}$), and 43600 cm^{-1} (slow emission). For the last two bands, multiphonon decay should be competitive, so, their relative intensities should increase at low temperatures; also, the excitation energies chosen should be close to the predicted origins since energy barriers for crossings to lower excited states, of about 1000 cm^{-1} , have been found in their potential energy surfaces.

11.8. *Yb²⁺ doped SrCl₂: Electronic spectra of Yb²⁺-doped SrCl₂*

- Yb²⁺doped SrCl₂: Electronic spectra of Yb²⁺doped SrCl₂
G. Sánchez-Sanz, L. Seijo and Z. Barandiarán
J. Chem. Phys, submitted.

Electronic spectra of Yb²⁺-doped SrCl₂.

Goar Sánchez-Sanz,¹ Luis Seijo,^{1,2} and Zoila Barandiarán^{1,2,*}

¹*Departamento de Química, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain*

²*Instituto Universitario de Ciencia de Materiales Nicolás Cabrera,
Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain*

(Dated: July 14, 2010)

Abstract

The absorption and emission spectra of Yb²⁺-doped SrCl₂ have been calculated on the basis of *ab initio* quantum chemical calculations which consider recently found, unexpected excited states with double-well energy curves and complex electronic structure, resulting from avoided crossings between Yb-trapped excitons and Yb impurity states, which influence prominent spectral features. The root mean square deviation and largest absolute error of the calculated energy levels are 394 and -826 cm⁻¹, respectively. The YbCl₈ moiety breathing mode vibrational frequencies and bond lengths of the lowest states are consistent with observed vibrational progressions and energy shifts induced by uniaxial compression. Photoionization is predicted above 49000 cm⁻¹ as a consequence of the spin-orbit induced spreading of the Yb-trapped exciton character in the upper part of the spectrum and three new emission bands are predicted with origins at about 33800, 36400, and 43600 cm⁻¹. The electron correlation methods used overestimate the relative stabilization of the 4f¹⁴ ground state and this leads to a constant error of the whole absorption spectrum of about 3500 cm⁻¹ (23 – 7%). Although this energy shift is customarily considered an adjustable parameter, it is a non-parametric, direct product in an *ab initio* route which shows the limitations on the proper representation of differential correlation between the 4f^N and 4f^{N-1}5d (or similar) configurations and the need for theoretical improvement.

I. INTRODUCTION

Many proven and potential technological applications of lanthanide ions in solids are linked to their numerous electronic excited states.¹⁻³ Mastering their optical properties is the goal leading a large amount of basic and applied experimental research, and electronic spectroscopies are the classical and most widely used research tools. First principles electronic structure methods can also contribute to the leading goal because they can be applied to these systems to calculate the electronic structure of their excited states and facilitate analyses, interpretations, and predictions of their spectral features, which may complement and enrich the experimental information and knowledge. This complementarity is most necessary when the spectral features become more complex and the empirical models for interpretation fail because the electronic structure of the excited manifolds of the doped lanthanide ion departs strongly from their atomic counterparts and becomes very ligand and host dependent (such as is the case of the excited $4f^{N-1}5d$ manifolds), a characteristic which, however, makes them very attractive on the line of tuning the optical properties.

All the excited states of Yb^{2+} -doped crystals belong to this category because the only member of the atomic-like $4f^N$ manifold is the $4f^{14}$ ground state.⁴⁻¹¹ As a consequence, notable host variations of its spectral features have been reported and reviewed.^{10,12} Furthermore, a recent *ab initio* quantum chemical study of the excited states of Yb^{2+} -doped SrCl_2 crystals conducted in our laboratory (Ref. 13; Paper I, from now on) has revealed the existence of unexpected excited states, whose electronic structure departs drastically from any of the free ion. The new excited states show double-well potential energy surfaces and dual electronic structure resulting from avoided crossings between Yb-trapped exciton states and $4f^{13}6s$ states. The former are pre-ionization states; the latter differ markedly in energy from their free ion parents. The double-well excited states lie above and close in energy to the $4f^{13}5d$ manifold, with which they interact strongly through spin-orbit coupling. Altogether, the resulting excited state electronic structure of Yb^{2+} -doped SrCl_2 crystals is far more complex than deduced from experiments and their empirical analyses.^{5,7,10} These findings urge the calculation and reinterpretation of the absorption and emission spectra of Yb^{2+} -doped SrCl_2 crystals within the new excited state scenario, and these are the main objectives of this paper.

A summary of the electronic structure properties of all the excited states found in Yb^{2+} -

doped SrCl_2 in Paper I is presented in Sec. II A. The results of the calculation of the absorption spectrum are confronted with the available experimental data and interpretations in Sec. II B, where the impact of the new unexpected electronic structures on the spectral features is discussed in detail. This results in different assignments to the ones accepted so far and prediction of photoionization above 49000 cm^{-1} . The calculated and experimental emission spectra are discussed together in Sec. II C. The calculations predict the existence of new emission bands which should be detected and studied experimentally.

II. RESULTS AND DISCUSSION

A. Electronic structure of the excited states of Yb^{2+} -doped SrCl_2 .

The spin-orbit, correlated $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ embedded-cluster wavefunctions and potential energy surfaces of the excited states of Yb^{2+} -doped SrCl_2 crystals were calculated up to 65000 cm^{-1} in Paper I. The results of the calculations and their analyses showed a very complex electronic structure due to extensive spin-orbit induced configurational mixings. Without spin-orbit the excited states of Yb^{2+} -doped SrCl_2 were found to be grouped in three manifolds, which can be observed on the left of Fig. 1. The first two, in increasing energy order, correspond to states with main configurational character $4f^{13}5d(e_g)$ and $4f^{13}5d(t_{2g})$, respectively. The third one contains excited states with double-well potential energy curves and dual electronic structure, which result from avoided crossings, at a critical Yb–Cl distance of 2.89 \AA , between $4f^{13}a_{1g}^{YbTE}$ Yb-trapped exciton states (more stable at short Yb–Cl distances) and $4f^{13}6s$ states (more stable at long Yb–Cl distances). The analysis of the electronic density of the impurity trapped excitons showed their pre-ionization character since the excited electron appears to be significantly localized outside the YbCl_8 moiety, on the six next nearest empty interstitial sites of the fluorite-type structure, and their Yb–Cl bond lengths (short distance minimum) are very close to that of the Yb^{3+} -doped SrCl_2 ground configuration. Four new groups of states are formed as a result of spin-orbit coupling, which affects more strongly the $4f^{13}$ subshell, splitting it into effective $4f^{13}(J = 7/2)$ and $4f^{13}(J = 5/2)$ components (right of Fig. 1). Only the first and fourth, in increasing energy order, keep their single configurational character: $4f^{13}(7/2)5d(e_g)$ (lowest energy curves in red on the right of Fig. 1) and $[4f^{13}(5/2)a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}(5/2)6s]$ (high-

est double-well energy curves in green on the right of Fig. 1), whereas the second and third show extensive configurational mixing resulting from the interactions between the $4f^{13}(5/2)5d(e_g)$ and $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})$ submanifolds, and of the $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})$ and the double-well $[4f^{13}(7/2)a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}(7/2)6s]$ submanifolds, respectively.

The existence of the double-well $[4f^{13}a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}6s]$ excited states above and close to the $4f^{13}5d(t_{2g})$ manifold was not expected and was not known before the *ab initio* calculations of Paper I. However, their peculiar energy curves and dual electronic structure strongly affect the $4f^{13}5d(t_{2g})$ states because they all mix through spin-orbit coupling. Hence, the interpretation of the spectroscopy of the Yb^{2+} -doped SrCl_2 material must consider their presence among the excited states of the material. Therefore, the goal of this paper is to calculate, reassign, and reinterpret the absorption and emission spectra of Yb^{2+} -doped SrCl_2 using the energies and wavefunctions obtained in Paper I as basic ingredients.

The methods used to calculate the wavefunctions and energies have been described and referred in Paper I. The methods used here to calculate spectral features (band shapes, electric dipole transition moments, oscillator strengths, radiative emission lifetimes) have been described in Refs. 11 and 14. The program EPCISO¹⁵ has been used to calculate electric dipole transition moments and absorption and emission oscillator strengths.

B. Absorption spectrum of Yb^{2+} -doped SrCl_2 .

In this Section we present the results of the calculation of the absorption spectrum of Yb^{2+} -doped SrCl_2 . First of all we try to assess the accuracy of the calculated energies and structures using the most thoroughly studied experimental data, which lie in the lowest energy part of the spectrum. Secondly, we describe the three regions in which the absorption spectrum is divided. In each case, we assign the experimental features trying to match theoretical and experimental energies, energy separations, and intensities, we reinterpret the spectrum, and make some predictions that could orient further experimental work. And, finally, we comment on the basic characteristics of excited state absorptions.

1. *Lowest energy levels. Accuracy of the calculations.*

The analysis of the accuracy of the calculations by direct comparisons with available experimental data can be done in two steps which reveal the response of the methods used to different demands posed by the non-empirical calculation of the transition energies of Yb^{2+} -doped SrCl_2 . In a first step, only the more thoroughly studied and precise experimental data are used to compare with the calculated values; this includes some zero-phonon lines and their vibrational sequences. The analyses suggest that there is a systematic, common error in all the transition energies from the ground state, which is interesting to isolate because a number of properties, discussions, and conclusions are independent of it. In a second step, the experimental and theoretical energies are referred to the first electric dipole allowed energy level ($1T_{1u}$) and, then, they are compared; in this way excited state specific discrepancies are made clear. The first type of analysis is presented in this Section. The second type is presented in the next Section together with the assignment and interpretation of the experimental data.

According to the analyses presented in Paper I, the lowest 13 excited states of Yb^{2+} -doped SrCl_2 have a dominant $4f^{13}(7/2)5d(e_g)$ configurational character. We present their bond lengths, minimum-to-minimum energy differences relative to the ground state, and the YbCl_8 moiety a_{1g} breathing mode vibrational frequencies in Table I together with available experimental data in order to deduce their accuracy.

Only two electronic origins of T_{1u} symmetry have been measured directly from vibrational progressions observed in absorption^{5,10} and emission spectra^{8,9} at low temperatures (Table I); they are assigned to levels $1T_{1u}$ and $4T_{1u}$ in this work (see below) and their calculated energies are overestimated by 3500–3700 cm^{-1} (see Table I). Analogous error (3161 cm^{-1}) is found for $3T_{1u}$ whose electronic origin has been deduced from the observation of a very weak and broad structure at 28590 cm^{-1} , which was tentatively assigned to the first member of a 213 ± 3 cm^{-1} progression.¹⁰ Two additional origins have been reported ($1E_u$ and $2T_{2u}$), whose zero-phonon lines cannot be observed directly given that the only electric dipole allowed transitions from or to the A_{1g} ground state involve T_{1u} states. The energy of the $1E_u$ zero-phonon line is not known, but it should lie between the highest vibronic origin observed in emission (24958 cm^{-1}) and the lowest vibronic origin observed in absorption (25088 cm^{-1}) at 4.2 K in Ref. 6. Its energy has also been estimated from extrapolation

of the energy difference between $1E_u$ and $1T_{1u}$ band maxima from room temperature to 10 K.¹⁰ The energy of the $2T_{2u}$ origin has been inferred from very low temperature (4.2 and 1.8 K) experimental studies of the effects of uniaxial compression and electric and magnetic fields, which have allowed to observe directly its lower symmetry components and their vibrational progressions.^{8,9} The error of the theoretical values is lower for $1E_u$ (2800 cm^{-1}) and very similar to those commented above for $2T_{2u}$ (3300 cm^{-1}), and the average error of the calculations for all the origins discussed so far is 3300 cm^{-1} , which corresponds to an overestimation of 10–13%. We have shown in Paper I that the interconfigurational transitions of $\text{SrCl}_2\text{:Yb}^{2+}$ dominated by the excitation of an electron from the $4f$ to the $5d$ shells increase by 30000 cm^{-1} with dynamic correlation. This very large effect is associated with the facts that electron correlation is larger for tight $4f$ – $4f$ electron pairs than for more distant $4f$ – $5d$ pairs and that the number of $4f$ – $4f$ pairs substituted is largest in this 14 f -electron system which is, in this respect, the worst working scenario for electron correlation methods in the f -element series. This largely explains the larger than usual 10–13% discrepancy between theory and experiments.

The energy spacings deduced from the vibrational progressions observed in the experimental spectra we have just referred to, have allowed to determine the totally symmetric vibrational frequency of the YbCl_8 moiety in the ground state $1A_{1g}$ and in three excited states: $1T_{1u}$, $3T_{1u}$, and $4T_{1u}$. Comparison of the calculated values with the experimental data show discrepancies of 8–10% and 3–6% in the ground and excited states, respectively. The larger disagreement in the ground state could be also related with the limitations in the differential dynamic correlation.

Direct comparisons of the bond lengths with experiments are not possible since extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) experiments are not available neither for the ground state nor for the excited states, to our knowledge. However, indirect assessments of their quality are possible. In effect, on the one hand, theoretical studies have pointed out that the sign of pressure-induced $f - d$ transition energy shifts and the sign of the bond length change upon $f - d$ excitation are the same, so that pressure-induced red shifts have been predicted for the lowest $f - d$ transitions of Ce^{3+} -doped $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, where the bond length is shorter in the d state.¹⁶ These predictions have been confirmed experimentally for Ce^{3+} -doped $\text{Cs}_2\text{NaLuCl}_6$ ¹⁷ and the same relationship has been found in cubic coordination for Sm^{2+} -doped SrF_2 .^{18,19} In this line, a strong red shift (11 cm^{-1}) and a slight splitting

($\sim 1.5 \text{ cm}^{-1}$) of the $1A_{1g} \rightarrow 1T_{1u}$ zero-phonon absorption band at 27045 cm^{-1} has been reported for $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$ in Ref 8, as a result of uniaxial pressure ($P_{\langle 100 \rangle} = 10 \text{ kg/mm}^2$) at 4.2 K. This observed red shift supports the negative sign of the bond length change upon $1A_{1g} \rightarrow 1T_{1u}$ excitation that can be deduced from the bond lengths presented in Table I: -0.055 \AA . On the other hand, the magnitude (the square) of the bond length change sustantially controls the relative intensities in vibrational sequences constructed upon an electronic origin; therefore, it is useful to compare the experimental⁹ and theoretical band shapes associated with the first T_{1u} level in Fig. 2. A good agreement is observed as the height of the 0-0, 0-1, and 0-2 members decreases in both spectra, and the sequence intervals are very close, as commented above, which suggests that the absolute value of the bond distance offset $|\Delta R_e(1T_{1u})| = |R_e(1T_{1u}) - R_e(1A_{1g})| = 0.055 \text{ \AA}$, is also quite good. However, it should be noted that the origin line appears to be narrower than the others in the experimental band, a fact that was stressed in Refs. 5 and 6, and that the experimental envelope includes other sequences as well. This suggests that the relative intensity of the 0-0 line could be lower than suggested by its relative height, which would indicate that a larger distance offset (in absolute value), such as that used to produce the band envelope in the inset of Fig. 2 $|\Delta R_e(1T_{1u})| = 0.075 \text{ \AA}$, might be more accurate. Therefore, we should conclude that the error of the theoretical value is of the order of 0.02 \AA . This should also apply to the bond distance offsets of the other $4f^{13}(7/2)5d(e_g)$ electronic states presented in Table I.

2. Ground state absorption spectrum.

We present the calculated energy levels corresponding to the electric dipole allowed transitions $1A_{1g} \rightarrow 1T_{1u}$ in Table II together with the experimental values reported in Ref. 5 (also observed in Refs. 10 and 7) and some additional data from Refs. 10 and 7. Their energies are referred to the $1T_{1u}$ zero-phonon line to make the direct comparison with experiments easier. This is convenient taking into account the systematic overestimation of the calculated zero-phonon lines discussed above. The experimental energies correspond to band maxima and are referred to the experimental $1T_{1u}$ zero-phonon line observed at 27049 cm^{-1} , from Ref. 5, unless otherwise specified. The relative oscillator strengths, f_i/f_1 , are also given in Table II. Their experimental values from Ref. 5 were obtained after background corrections which could not be determined with great precision and, hence, are not known with great

accuracy.⁵ Different background corrections were applied to the experimental values of Ref. 5 in Ref. 10 and the corresponding f_i/f_1 data are also given in Table II when different from those of Ref. 5. Yb–Cl equilibrium distance offsets with respect to the ground state are also given in Table II, where $\Delta R_e(iT_{1u}) = R_e(iT_{1u}) - R_e(1A_{1g})$. Their square values determine the structure of the YbCl_8 moiety a_{1g} vibrational progressions as commented above. The calculated absorption spectrum envelope is presented in Fig. 3; it was produced as a superposition of the a_{1g} vibrational progression of each individual iT_{1u} origin using the spectroscopic constants tabulated in Table III of Paper I and Table II of this work, and the semiclassical time-dependent approach of Heller with different values for the line broadening parameter (35 and 5 cm^{-1} in the low- and high-resolution spectra, respectively).^{20–22} The lower energy scale is referred to the $1T_{1u}$ zero-phonon line; the upper one shows the calculated energies shifted by -3500 cm^{-1} . The energy curves of all iT_{1u} states have been plotted in the inset to facilitate discussions; more detailed figures including all spin-orbit states and analyses of their interactions and electronic structure are given in Paper I.

The calculated absorption spectrum is divided in three regions. In the first one, Region 1, only one band is observed which results from the superposition of the first four T_{1u} origins, and is dominated by the most intense $1T_{1u}$ progression (see Fig. 3 and Table II). Only a few electronic states of $\text{SrCl}_2\text{:Yb}^{2+}$ have a dominant configurational character (cf. Paper I) and this is the case of the first four T_{1u} excited states, which are mainly $4f^{13}(7/2)5d(e_g)$. The first origin, $1T_{1u}$, has been discussed above and the second, $2T_{1u}$, has not been detected experimentally probably because it lies about 670 cm^{-1} above $1T_{1u}$ and, hence, is immersed in the a_{1g} and other vibrational progressions of $1T_{1u}$ (see Fig. 2).^{5,9,10} The bands associated with $3T_{1u}$ and $4T_{1u}$ have been detected experimentally and can be easily assigned by our calculations. The 2010 cm^{-1} value of Ref. 5 given in Table II corresponds to the difference of $4T_{1u}$ and $1T_{1u}$ band maxima; this difference should be very close to their zero-phonon line difference given that both states have very similar vibrational progressions,^{5,10} in good correspondence with their analogous equilibrium distance offset with respect to the ground state (-0.059 and -0.055 \AA , respectively). The assignment we have just discussed leads to the following maximum and mean absolute error in the energies: 320 and 254 cm^{-1} , respectively.

The second region of the absorption spectrum, Region 2, starts some 5000 cm^{-1} above, extends from 7500 to 14500 cm^{-1} above $1T_{1u}$, and comprises the iT_{1u} ($i = 5$ to 13) origins grouped in four bands formed by the superposition of origins 5; 7 and 8; 10, 11, and 12; and

13, all of them with non-negligible intensity, whose vibrational progressions are dominated by the zero-phonon line, and of which the $13T_{1u}$ band is much more intense than the rest. Analogous energy range, bands separations, and overall intensity pattern apply to the experimental data reported in Ref. 5 and 10, so that their assignment based on the calculated energies and relative oscillator strengths is not difficult and lead to the following maximum and mean absolute error for their energies: 484 and 310 cm^{-1} , respectively (see Table II). Two additional, very weak peaks have been reported by Loh⁷ which lie in the large energy gap between $13T_{1u}$ and $14T_{1u}$. These signals have not been reported in Refs. 5 and 10 and do not match any of the calculated values.

The iT_{1u} ($i = 5$ to 13) excited states responsible for Region 2 result from spin-orbit induced $4f^{13}(5/2)5d(e_g)$ and $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})$ configurational mixing (cf. Paper I) and their Yb-Cl bond lengths take intermediate values with respect to the spin-orbit free $4f^{13}5d(e_g)$ and $4f^{13}5d(t_{2g})$ states (see inset of Fig. 3). As a consequence, the equilibrium distance offsets are found to lie close to the middle of the spin-orbit free average values $\Delta R_e[4f^{13}5d(e_g)] = -0.055$ and $\Delta R_e[4f^{13}5d(t_{2g})] = +0.013$ Å (cf. Paper I), and are noticeably smaller than the offsets of states $1T_{1u}$ to $4T_{1u}$. As a result, the 0-0 line becomes the most intense and only member of the a_{1g} vibrational progressions of $1A_{1g}-iT_{1u}$ ($i = 5$ to 13) transitions, as commented above, in contrast with the progressions observed (both theoretically and experimentally) for the lower $1-4T_{1u}$ states (cf. spectra of Figs. 2 and 3). This explains why vibrational progressions have not been observed in this part of the absorption spectrum whereas they have been detected on the $1T_{1u}$ and $4T_{1u}$ lower origins.^{5,7,10} This also means that the peak energies given in Table 1 of Ref. 5 should correspond to zero-phonon lines, according to the calculations, so that the energy differences given in Table II for the iT_{1u} ($i=5$ to 13) levels correspond to zero-phonon line differences and are directly comparable with the theoretical values. The relatively large intensity of the $13T_{1u}$ origin (calculated and measured) is due to the significant contribution (13%) of the enabling term 5^1T_{1u} to its spin-orbit wave function. In effect, on the one hand 1P_u is the only $4f^{13}5d$ state which leads to electric dipole allowed transition from the $4f^{14}-^1S_g$ ground state in the Yb^{2+} free ion without spin-orbit coupling. On the other hand, 5^1T_{1u} is the $4f^{13}5d$ $^1T_{1u}$ state of the Yb^{2+} -doped crystal which should keep the largest atomic $4f^{13}5d - ^1P_u$ character, as discussed in Ref. 23. Therefore, 5^1T_{1u} is the most efficient electric dipole transition enabling $^1T_{1u}$ term as it transports the favorable $^1S_g - ^1P_u$ atomic selection rule onto the crystal transitions. This

same argument explains the high intensity of $14T_{1u}$ (26% 5^1T_{1u}) and $17T_{1u}$ (44% 5^1T_{1u}), as we comment below.

The third and highest region in the theoretical spectrum, Region 3, starts some 2500 cm^{-1} above the end of Region 2, between 17700 and 23500 cm^{-1} above $1T_{1u}$ (see Fig. 3 and Table II) and comprises the iT_{1u} ($i = 14$ to 20) origins grouped in four bands formed by the superposition of origins 14; 16; 17; and 19 and 20, all of them with non-negligible intensity. Their vibrational progressions are very different, the $14T_{1u}$ and $17T_{1u}$ bands are much more intense than the rest, and the latter is the most intense in the whole absorption spectrum. Again, the matching with experimental band energies, separations, and relative oscillator strengths allow to assign the experimental data reported in Ref. 5 and 10 without difficulty, as we comment below (see Table II), which leads to the following maximum and mean absolute error for their energies: 826 and 427 cm^{-1} , respectively. Two additional, very weak peaks have been reported by Loh⁷ which lie in the neighborhood of bands $17T_{1u}$ and $19T_{1u}$.

The iT_{1u} ($i = 14$ to 20) states result from spin-orbit coupling induced configurational mixing between double-well $[4f^{13}(7/2)a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}(7/2)6s]$ and $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})$ states, which makes their potential energy surfaces very anharmonic (see inset in Fig. 3). The bond length offsets included in Table II, which correspond to their long distance minima, vary widely between the values of the offset of the parent double-well $[4f^{13}a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}6s]$ and $4f^{13}5d(t_{2g})$ potential energy surfaces: $\Delta R_e[4f^{13}6s] = +0.122 \text{ \AA}$ (long distance minimum) and $\Delta R_e[4f^{13}5d(t_{2g})] = +0.013 \text{ \AA}$, respectively (see Table II). Also, the composition of the spin-orbit wavefunctions vary sharply with the Yb–Cl distance, following the irregular shape of the energy curves, as it can be seen in Table III. All these characteristics affect the absorption bands as commented next. It should be noted that the anharmonicities of the energy curves and the strong variation of the character of the spin-orbit wave functions of the excited states with the Yb–Cl distance, which makes the electric dipole transition moment Yb–Cl distance dependent, make the method of calculation of the band profiles used here^{20–22} more approximate in this part of the spectrum. Nevertheless, the following discussion and conclusions should be valid; an indication of this is that the discrepancies with experiment do not change drastically.

The $14T_{1u}$ band shape is determined by a large absorption oscillator strength and a large value of its bond length offset relative to the ground state (Table II). The former is

calculated at the Yb–Cl equilibrium distance of the ground state, at which, the contribution of the $4f^{13}5d(t_{2g})$ 5^1T_{1u} enabling term to the spin-orbit wave function of main character $4f^{13}5d(t_{2g})$ is substantial: 26% 5^1T_{1u} (Table III); the latter is due to the dominance of the $4f^{13}6s$ character in the wave function at longer distances (see inset of Fig. 3 and Table III). As a consequence of the latter, the a_{1g} vibrational sequence is very extended including up to the 0-7 member and having the peak intensity on the 0-3 member, about 18400 cm^{-1} above the $1T_{1u}$ zero-phonon line, 362 cm^{-1} below the experimental peak position (note that for this reason we calculate the theoretical error using the peak energy 18400 cm^{-1} instead of the zero-phonon energy 17711 cm^{-1} in Table II).

The bond length offset values decrease for the remaining bands (16, 17, and 20 and $21T_{1u}$). The one of $16T_{1u}$ is analogous to those of the lowest 1–4 T_{1u} levels, so that, following the discussion above, the theoretical values are compared with the experimental energy difference between $16T_{1u}$ and $1T_{1u}$ band maxima in Table II. The remaining bands (17 to 20) are dominated by their zero-phonon line and their equilibrium distance offset suggests that the experimental peaks correspond to electronic origins. The intensity of $17T_{1u}$ stems from the 44% 5^1T_{1u} contribution of its wave function at the distance where the absorption oscillator strength is calculated.

A notable feature of the theoretical and experimental spectra^{5,10} is that the intensity is largest at the end of the spectrum. This result is much more evident in the theoretical calculation, which does not include the contribution of other vibrational sequences nor background effects on the calculation of the relative intensities. In effect, the calculated oscillator strengths of the most intense bands (13, 14, and 17 T_{1u}) are around one order of magnitude larger than the rest. This result contrasts with the calculated relative oscillator strengths of the absorption spectrum of Yb²⁺-doped CsCaBr₃ cubic crystal, in which Yb²⁺ occupies Ca sites of O_h symmetry in hexabromide coordination.²³ In CsCaBr₃, the intensity is also larger at the end of the spectrum, but only by a factor of 2 to 3.²³ The results of the calculations in the two systems show a much smaller coupling and energy spread of the five $^1T_{1u}$ crystal components of the $4f^{13}5d$ 1H , 1G , 1F , and 1P atomic terms of Yb²⁺ in the SrCl₂ crystal than in the CsCaBr₃ crystal [$T_e(5^1T_{1u}) - T_e(1T_{1u})$ is 16300 and 24600 cm^{-1} , respectively]. As a consequence, whereas the enabling character of the highest atomic 1P term is effectively retained in the highest 5^1T_{1u} term of SrCl₂, so that a marked dependence of the intensity on this term's contribution to the spin-orbit wave function is observed, it is much more spread

to the lower $^1T_{1u}$ states in Yb^{2+} -doped CsCaBr_3 than in Yb^{2+} -doped SrCl_2 , which enhances their electric dipole transition enabling character. In any case, it should be stressed that the maximum $^1T_{1u}$ contribution to all the T_{1u} spin-orbit states of Yb^{2+} -doped CsCaBr_3 and SrCl_2 is never high ($< 44\%$), which points out the inaccuracy of the generalized idea that the strong absorption bands of heavy lanthanides ($N>7$) are due to excitations to low-spin excited states and are, therefore, spin-allowed transitions. As shown in Ref. 11 and here, they all get their intensity from rather small contribution of spin-enabling terms and therefore, they are spin-enabled transitions, and the enabling character is more or less spread over the $^1T_{1u}$ terms depending on their coupling in the crystal host.

It is also important to stress the Yb-trapped exciton character of the states responsible of the high energy end of the spectrum. This character appears at short distances and energies higher than 22000 cm^{-1} above $1T_{1u}$, about 49000 cm^{-1} above the ground state. The Yb-trapped exciton electronic structures correspond to preionization states, as shown in Paper I. Therefore, their presence suggests that there is a significant probability of photoionization when the sample is irradiated to produce the high energy end of the absorption spectrum. The present calculations do not allow to quantify the extent of such photoionization process.

Finally, we should contrast our assignment of the absorption bands with the assignments of Refs. 5, 10, and 7. Piper *et al.*⁵ explained all the signals observed as due to excitations to states of the $4f^{13}5d$ configurations only. Pan *et al.*¹⁰ reinterpreted the spectrum assigning the peaks at 7989 and 18745 cm^{-1} above $1T_{1u}$ to excitations to $4f^{13}(7/2)6s$ and $4f^{13}(5/2)6s$ levels, respectively, because their energies match their corresponding values in the free Yb^{2+} ion. Our results agree with this reinterpretation only partially: On the one hand, we also find the $4f^{13}6s$ character in some excited states, but, on the other hand, the $4f^{13}(7/2)6s$ character is not found below the crystal level $14T_{1u}$, as discussed above. In particular, our calculations do not support the assignment of the feature at 7989 cm^{-1} above $1T_{1u}$ to $4f^{13}(7/2)6s$ and support the assignment of the 18745 cm^{-1} feature to the $4f^{13}6s$ configuration, but we assign it to one of the lower spin-orbit components, $4f^{13}(7/2)6s$, instead of to one of the higher $4f^{13}(5/2)6s$. The interactions which destabilize so strongly the states of the $4f^{13}6s$ configuration from the free ion to the embedding host have been discussed in detail elsewhere.²⁴ The disagreements between our assignments and those by Loh⁷ are more extensive. Our calculations rule out the need to invoke the existence of three different Yb^{2+} sites plus three different Yb^{2+} sites with Yb^{3+} neighbours to understand the

observed features. Yet, our results somehow partially support Loh's hypothesis of some sort of $\text{Yb}^{2+}-\text{Yb}^{3+}$ pairs, in that some excited states have dual electronic structure with Yb^{2+} and Yb-trapped exciton character at Yb-Cl distances longer and shorter, respectively, than a critical value (note that the oxidation state of Yb in the Yb-trapped exciton is closer to III than to II; see Paper I). However, these type of states are not found below the $14T_{1u}$ band, as commented above.

The maximum absolute error and root mean square deviation (rms) of the calculated energies relative to their experimental values for the whole absorption spectrum are 826 and 394 cm^{-1} , respectively (see Table II).

3. *Excited state absorption spectrum.*

It has been recently suggested that excited-state absorption (ESA) may be used to probe the electronic and geometric structure of the $4f^{N-1}5d$ excited states and the possibilities of ESA from the lowest excited state of Yb^{2+} -doped SrCl_2 have been considered in the framework of crystal field theory Hamiltonians.²⁵

The electronic and geometric structure of Yb^{2+} -doped SrCl_2 excited states that could help to interpret ESA experiments have been presented in Table III of Paper I. They indicate that only two types of excitations could be expected: Intraconfigurational $1E_u \rightarrow i\Gamma_u$ excitations within the $4f^{13}(7/2)5d(e_g)$ manifold and interconfigurational $4f^{13}(7/2)5d(e_g)-1E_u \rightarrow i\Gamma_u$, where the $i\Gamma_u$ states have mixed $4f^{13}(5/2)5d(e_g)$ and $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})$ configurational character, according to the analyses of the spin-orbit wavefunctions in Table III of Paper I. The excitation energies from $1E_u$ would be below 5300 cm^{-1} and between 9500 and 17300 cm^{-1} , respectively; the bandwidths would be very narrow and variable, respectively, following the values of Yb-Cl distance offsets between the connected excited states (cf. Table III in Paper I). Excitation to the higher energy manifolds would have significant double-excitation character, which, together with the $u-u$ parity forbidden character of the whole ESA spectrum, would make their detection very unlikely (cf. Table III in Paper I).

C. Emission spectrum of $\text{SrCl}_2\text{:Yb}^{2+}$.

1. Lowest emission bands.

An early study of the emission spectrum of Yb^{2+} -doped SrCl_2 single crystals reported a very complex luminescence behavior when excited by near-ultraviolet radiation (334 and 313 nm mercury lines).⁶ Five emission bands were reported with band maxima in the 19000 – 26500 cm^{-1} spectral range and very complex variations of their relative intensities and band structure with temperature, excitation wavelength, and concentration. Two of these bands, with band maxima at 24700 and 26500 cm^{-1} at 4.2 K and long and short decay times, respectively, were assigned to vibronic emissions from $1E_u$ and $1T_{2u}$, and to electric dipole allowed emission from $1T_{1u}$ excited states to the $1A_{1g}$ ground state, respectively. Their electronic origins were investigated in absorption and emission spectra, as referred above, which suggests that the origins of the two bands are some 2000 cm^{-1} apart (see data of Refs. 5 and 6 in Table I). Our results also reveal the existence of these two bands; however, the energy separation between their origins is found to be higher than observed (2800 cm^{-1} , see Table I) due to different theory-experiment discrepancies in the two origins.

The other three bands peaking at 19000, 23900, and 25400 cm^{-1} were ruled out as internal transitions of the Yb^{2+} ion and were called defect bands involving, possibly, $\text{Yb}^{2+}\text{--Yb}^{3+}$ pairs.⁶ The first two of them are significantly lower than the first energy level of Yb^{2+} -doped SrCl_2 , therefore, they could only correspond to emissions connecting two excited states, if they were ascribable to Yb^{2+} impurities. This type of emissions requires that a very excited and metastable level is populated by either excited state absorption or by energy transfer between two excited impurities.^{26,27} However, the calculated energies and electronic structure of the excited manifolds of $\text{Yb}^{2+}\text{--SrCl}_2$, analyzed in detail in Paper I, indicate that such processes are unlikely when the excitation wavelengths are 334 and 313 nm, given that the excited state absorptions and emissions would have a significant double-excitation character in addition of being $u - u$ parity forbidden transitions. Therefore, our calculations support the interpretation of them not being due to internal transitions of the Yb^{2+} ion.

The emission spectrum of Yb^{2+} -doped SrCl_2 under 355 nm excitation was measured again, much more recently, focusing on the variation of relative intensities and spontaneous emission lifetimes with temperature from 300 to 10 K.¹⁰ This work revealed the presence of

only two bands with band maxima separation of about 1800 cm^{-1} and lifetimes of the lower and higher energy bands of a few tenths of a millisecond and a microsecond, respectively. These results confirmed the observations and assignments of the two $\text{Yb}^{2+} 1E_u, 1T_{2u} \rightarrow 1A_{1g}$ and $1T_{1u} \rightarrow 1A_{1g}$ bands of Ref. 6, and identified the other three bands reported in Ref. 6 as due to impurities, since they were not observed. The emission lifetime of the higher energy band, measured at temperatures lower than 240 K (where the contribution of depopulation via nonradiative decay to $1E_u$ and $1T_{2u}$ states should be negligible), has been reported to be in the $0.7 - 0.78\text{ }\mu\text{s}$ range. The spontaneous emission lifetime calculated in this work using the energy (30598 cm^{-1}) and electric dipole transition moment of $1T_{1u}$ at its equilibrium distance ($\mu^2=0.072498$ atomic units) is of the same order of magnitude than the experimental values: $0.247\mu\text{s}$ (it becomes $0.358\mu\text{s}$ when the calculated energy is shifted by -3500 cm^{-1}). The underestimation should be attributable mainly to the contributions from vibronic emissions from the close lying $2T_{2u}$ and $1A_{2u}$ levels, not included in the calculation.

As mentioned in Section II B 1, the presence of the low symmetry components of the $2T_{2u}$ level was detected in the low energy side of the higher $1T_{1u}$ band (7 cm^{-1} below $1T_{1u}$; see Table I). However these signals are observed only at very low temperatures (2 and 4.2 K) and under uniaxial compression or external fields, as referred above.^{8,9} The calculations place this level below $1T_{1u}$ as well, but at larger energy separation: 266 cm^{-1} . In addition, the calculations find the $1A_{2u}$ level lying close to both excited states (see Table I), however, none of the experimental signals observed below $1T_{1u}$ have been attributed to its vibronic transitions, as far as we know.

2. Emissions from higher energy levels.

As we have just discussed, the two emission bands experimentally observed after near-ultraviolet excitation (335 to 313 nm; $29800 - 31900\text{ cm}^{-1}$) are due to excited states of the $4f^{13}(7/2)5d(e_g)$ manifold: $1E_u$ and $1T_{2u}$ (lower energy band), and $1T_{1u}$ (higher energy band). We examine now whether emission bands from higher energy levels can be predicted for the $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$, so that they could be investigated experimentally by exciting the sample above 31900 cm^{-1} and below the host absorption (7.50 eV ; 60000 cm^{-1})²⁸.

To do this, we have analyzed the stability of higher excited states versus nonradiative decay, in particular, multiphonon relaxation to lower lying levels, and we have collected the

relevant data of the potentially emitting levels in Table IV. The results suggest that three additional emission bands could be observed with origins at 33800, 36400, and 43600 cm^{-1} due to the superposition of emissions from $4E_u$ and $5T_{2u}$; $6T_{2u}$, $5E_u$, and $6T_{1u}$; and $5A_{1u}$. To support this conclusion, we have estimated the approximate order, p , of the multiphonon process that could compete with the radiative emission from each level $i\Gamma$, by depopulating it as proposed in Ref. 29: $p = E_{gap}(i\Gamma)/\hbar\nu_{max}$ (see Table IV). For this, we have used the energy gap below state $i\Gamma$, $E_{gap}(i\Gamma)$, and the YbCl_8 moiety breathing mode vibrational frequency value of the level lying below the gap as maximum phonon frequency, ν_{max} (all the data needed have been reported in Paper I). The values of p make it reasonable to expect that multiphonon relaxation could be less efficient in depopulating the $4E_u$ excited state, whereas it should compete with radiative decay in the case of $6T_{2u}$ and $5A_{1u}$. As a reference, the calculated multiphonon order of $1T_{1u}$ is $p=12$ and it has been shown that this level retains enough population to be emissive even at room temperature and that its emission relative intensity increases as temperature is diminished, following the expected decrease of multiphonon rate (and depopulation) with decreasing temperature. The different spin character of the states lying above and below the gaps also supports the stability of the former. So, whereas $4E_u$ and $5A_{1u}$ are high-spin states (having more than 80% contribution from a single $S = 1$ term), the states lying below them are mixed-spin states (showing extensive mixing of $S = 0$ and 1 terms), the contrary is true for $6T_{2u}$ and the state lying below it. Finally, energy barriers for crossings to lower excited states of about 1000 cm^{-1} have been found above $6T_{2u}$ and $5A_{1u}$ which could quench their emissions if excited above the respective energy barriers. This characteristic and the competitive multiphonon depopulation commented above suggest that the emissions from $6T_{2u}$ and $5A_{1u}$ are more likely to be observed if the excitation energies chosen are close to the predicted origins and the experiments are done at very low temperatures.

III. CONCLUSIONS

We have calculated the absorption and emission spectra of Yb^{2+} -doped SrCl_2 crystals using *ab initio* methods of quantum chemistry and have reassigned and reinterpreted the available experimental data. The root mean square deviations between calculated and experimental electric dipole allowed transitions in the absorption spectrum is found to be

394 cm^{-1} once all the calculated energies are shifted by -3500 cm^{-1} to account for a systematic overestimation of the energy of all excited states with respect to the ground state, due to an overcorrection of the correlation energy of the latter by the correlation methods used. The bands in the absorption spectra appear to be grouped in three regions separated by energy gaps. The excited states of the first region ($27000 - 29300 \text{ cm}^{-1}$) have a dominant $4f^{13}(7/2)5d(e_g)$ configurational character; their YbCl_8 moiety breathing mode vibrational frequencies show very good agreement with the experimental values and the sign and magnitude of their Yb-Cl bond length offshifts with respect to the ground state bond length are consistent with spectroscopic results at low temperatures under uniaxial compression. The states of the second region ($34500 - 41500 \text{ cm}^{-1}$) show strong $4f^{13}(5/2)5d(e_g)$ and $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})$ configurational mixing, which results in vibrational progressions dominated by the zero-phonon line, indicating that the 6 unstructured experimental band maxima observed in this part of the spectrum at very low temperature, are electronic origins. The first band of the third region is one of the most intense and broad bands in the whole absorption spectrum. It reflects the complex electronic structure characteristic of this part of the spectrum ($44700 - 50500 \text{ cm}^{-1}$), where the excited states show spin-orbit induced mixing between the double-well [$4f^{13}(7/2)a_{1g}^{YbTE}$ Yb-trapped exciton – $4f^{13}(7/2)6s$ impurity-state] and $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})$ configurational characters; in particular, it gets its intensity from its $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})$ configurational character (more precisely, from a significant 5^1T_{1u} spin-enabling contribution) and its width from its $4f^{13}(7/2)6s$ character, which is also responsible for a very long bond length offshift. The accuracy of the calculated emission bands is comparable to that of the absorption spectrum, and the experimental and calculated emission lifetime of the only observed electric dipole allowed emission compare as follows: $\tau_{exp} = 0.7 - 0.78 \mu s$; $\tau_{theo} = 0.247 - 0.358 \mu s$.

Some predictions emerge from the *ab initio* calculations which suggest that more experimental work should be done in this material. First, the spin-orbit induced spreading of the Yb-trapped exciton configurational character over the third spectral region suggests that photoionization should occur above 49000 cm^{-1} ; this prediction could be proved experimentally by monitoring the appearance of characteristic Yb^{3+} -doped near-infrared emission upon photoionization. Second, the analysis of the stability of the excited states suggests that three new emission bands should be observable above the two known emission bands of Yb^{2+} -doped SrCl_2 ; their origins should be at about 33800 cm^{-1} (slow emission), 36400 cm^{-1}

($\tau \sim 4.2\mu s$), and 43600 cm^{-1} (slow emission). For the last two bands, multiphonon decay should be competitive, so, their relative intensities should increase at low temperatures; also, the excitation energies chosen should be close to the predicted origins since energy barriers for crossings to lower excited states, of about 1000 cm^{-1} , have been found in their potential energy surfaces.

Acknowledgments

This research was supported in part by the Ministerio de Ciencia e Innovación, Spain, under contract MAT2008-05379. G.S-S. acknowledges an FPI fellowship from the Ministerio de Ciencia e Innovación, Spain.

* Corresponding author; Electronic address: zoila.barandiaran@uam.es

- ¹ T. Justel, H. Nikol, and C. Ronda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 3085 (1998).
- ² S. Kück, *Appl. Phys. B* **72**, 515 (2001).
- ³ J. Y. Tsao, *IEEE Circuits & Devices* **20**, 28 (2004).
- ⁴ D. S. McClure and Z. Kiss, *J. Chem. Phys.* **39**, 3251 (1963).
- ⁵ T. S. Piper, J. P. Brown, and D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* **46**, 1353 (1967).
- ⁶ H. Witzke, D. S. McClure, and B. Mitchell, in *Luminescence of Crystals, Molecules, and Solutions*, edited by F. E. Williams (Plenum, New York, 1973), p. 598.
- ⁷ E. Loh, *Phys. Rev. B* **7**, 1846 (1973).
- ⁸ A. A. Kaplyanskii and P. L. Smolyanskii, *Sov. Phys. Solid State* **17**, 357 (1975).
- ⁹ A. A. Kaplyanskii and P. L. Smolyanskii, *Opt. Spectrosc.* **40**, 301 (1976).
- ¹⁰ Z. Pan, C. Duan, and P. A. Tanner, *Phys. Rev. B* **77**, 085114 (2008).
- ¹¹ G. Sánchez-Sanz, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **131**, 024505 (2009).
- ¹² J. Rubio, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 101 (1991).
- ¹³ G. Sánchez-Sanz, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.*, in press.
- ¹⁴ B. Ordejón, V. Vallet, J.-P. Flament, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Lumin.* **126**, 779 (2007).
- ¹⁵ V. Vallet, L. Maron, C. Teichtel, and J.-P. Flament, *J. Chem. Phys.* **113**, 1391 (2000).
- ¹⁶ F. Ruipérez, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **122**, 234507 (2005).

- ¹⁷ R. Valiente, F. Rodríguez, J. González, H. U. Güdel, R. Martín-Rodríguez, L. Nataf, M. N. Sanz-Ortiz and K. Krämer, *Chem. Phys. Lett.* **481**, 149 (2009).
- ¹⁸ C. S. Yoo, H. B. Radousky, N. C. Holmes and N. M. Edelstein, *Phys. Rev. B* **44**, 830 (1991).
- ¹⁹ J. L. Pascual, Z. Barandiarán, and L. Seijo, *Phys. Rev. B* **76**, 104109 (2007).
- ²⁰ E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **62**, 1544 (1975).
- ²¹ E. J. Heller, *Acc. Chem. Res.* **14**, 368 (1981).
- ²² J. I. Zink and K. S. Shin, *Molecular distortions in excited electronic states determined from electronic and resonance raman spectroscopy* (Wiley, New York, 1991), vol. 16 of *Advances in Photochemistry*, pp. 119–214.
- ²³ G. Sánchez-Sanz, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Phys. Chem. A* **113**, 12591 (2009).
- ²⁴ G. Sánchez-Sanz, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *Spec. Letters*, in press.
- ²⁵ M. F. Reid, L. Hu, S. Frank, C. Duan, S. Xia and M. Yin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2649 (2010).
- ²⁶ J. Grimm and H. U. Güdel, *Chem. Phys. Lett.* **404**, 40 (2005).
- ²⁷ E. Beurer, J. Grimm, P. Gerner and H. U. Güdel, *J. Amer. Chem. Soc.* **128**, 3110 (2006).
- ²⁸ C. Sugiura, *Phys. Rev. B* **9**, 2679 (1974).
- ²⁹ L. A. Riseberg and H. W. Moos, *Phys. Rev.* **174**, 429 (1968).

TABLE I: Energy levels of the $4f^{14}$ and $4f^{13}(7/2)5d(e_g)$ configurations for $\text{SrCl}_2\text{:Yb}^{2+}$. Theoretical and experimental results. Yb–Cl bond distances, R_e , in Å; totally symmetric vibrational frequencies, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, and zero-phonon energies, in cm^{-1} . Values not observed directly are given in square parentheses.

State	R_e		zero-phonon line				$\bar{\nu}_{a_{1g}}$		
	theory	theory (error)	experiment			theory	experiment		
			Refs. 5,6	Ref. 9	Ref. 10		Ref. 5	Ref. 9	Ref. 10
1 A_{1g}	2.955	0	0	0	0	189	206±2 ^a	209±2 ^b	
1 E_u	2.906	27781 (2800)	[24958–25088] ^c			[25252] ^d	197		
1 T_{2u}	2.906	27828				196			
2 T_{2u}	2.898	30332 (3294)		[27038] ^e		208			
1 A_{2u}	2.897	30357				210			
1 T_{1u}	2.900	30598 (3549)	27049 ^f	27045 ^{a,f}	27049 ^g	203	215 ^f	210±3 ^f	213±3 ^g
2 E_u	2.900	31125				203			
1 A_{1u}	2.899	31151				206			
2 T_{1u}	2.899	31269				205			
3 T_{2u}	2.900	31538				203			
3 T_{1u}	2.900	31606 (3161)			(28377) ^g	200			213±3 ^g
3 E_u	2.898	32590				207			
4 T_{1u}	2.896	32795 (3746)			29049 ^g	207	215 ^f		
4 T_{2u}	2.894	33058				209			

^aFrom vibrational progression in emission spectra at 4.2 K.

^bFrom vibrational progression in emission spectra at 10 K.

^cElectronic origin should lie between these values. See text for details.

^dFrom extrapolation of the $1T_{1u}-1E_u$ maxima separation from the room temperature emission spectrum to 10 K.

^eNot observed directly; value deduced from effects of applied fields on emission spectra at 4.2 and 1.8 K.

^fFrom vibrational progression in absorption spectra at 4.2 K.

^gFrom vibrational progression in absorption spectra at 10 K. In parentheses: broad structure centered at 28590 cm^{-1} , tentatively assigned to the first member of the 213 cm^{-1} progression of $3T_{1u}$.

TABLE II: Theoretical and experimental relative energies and absorption oscillator strengths of iT_{1u} levels with respect to $1T_{1u}$ for Yb^{2+} -doped SrCl_2 . Calculated bond length offsets with respect to ground state, $\Delta R_e(iT_{1u}) = R_e(iT_{1u}) - R_e(1A_{1g})$, are given in Å. Experimental energies are referred to the $1T_{1u}$ zero-phonon energy 27049 cm^{-1} from the absorption spectrum of Ref. 5 and are listed according to this work's assignment; additional data and special assignments from Refs. 10 and 7 are also given. Errors of theoretical energies relative to experimental values of Ref. 5, are given in parentheses; their root mean square deviation, rms, is also given. Energies are given in cm^{-1} . See text for details.

level	theoretical ¹				experimental				
	ΔR_e	energy	(error)	f_i/f_1	Ref. 5 ²	energy	f_i/f_1	Ref. 10 ³	Ref. 7
					energy	f_i/f_1	assignment	energy	assignment ⁴
Region 1, $4f^{13}(7/2)5d(e_g)$ levels									
1 T_{1u}	-0.055	0	0	1.000	0	1.0	0	0	1 $7/2, e_g$
2 T_{1u}	-0.056	671		0.059					
3 T_{1u}	-0.055	1008	-320	0.065			(1328)	1451	1'
4 T_{1u}	-0.059	2197	187	0.002	2010	0.04	2000		1''
Region 2, $4f^{13}(5/2)5d(e_g) + 4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})$ levels									
5 T_{1u}	-0.011	7505	-484	0.553	7989	0.15		0.13	7/2,s
6 T_{1u}	-0.012	9507		0.042					II-III
7 T_{1u}	-0.011	9942	-228	0.153	10170	0.07		0.16	II-III
8 T_{1u}	-0.007	10544	-32	0.619	10576	0.1		0.20	1 $5/2, e_g$
9 T_{1u}	+0.006	11938		0.002					
10 T_{1u}	-0.004	12171	472	1.246	11699	1.9		1.1	1'
11 T_{1u}	-0.024	12565		1.629					
12 T_{1u}	-0.013	12909	209	0.361	12700	0.59		1.1	1''
13 T_{1u}	-0.010	14478	438	7.935	14040	3.4		2.4	1 $7/2, t_{2g}$
								15151	1'
								15701	1''

Region 3, $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g}) + [4f^{13}(7/2)a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}(7/2)6s]$ levels

14	T_{1u}	+0.116	17711	-362	⁵	8.381	18745	1.1	0.2	5/2,s	II-III	5/2, e_g
15	T_{1u}	+0.121	18203			0.001						
16	T_{1u}	+0.056	19307	-80		0.644	19387	1.1	0.4		II-III	
										20851	II-III	
17	T_{1u}	+0.020	20700	-826		14.856	21526	4.4	2.8		II-III	7/2, t_{2g}
18	T_{1u}	+0.013	21256			0.045				22651	II-III	
19	T_{1u}	+0.012	22914	-440		0.113	23354	1.2	1.8		II-III	
20	T_{1u}	+0.010	23466			0.147						
21	T_{1u}	+0.125	28397			0.009						
rms				394								

¹ Energies correspond to adiabatic differences: $T_e(iT_{1u}) - T_e(1T_{1u})$. Relative absorption oscillator strengths, f_i/f_1 , are calculated at the ground state Yb-Cl equilibrium distance 2.955 Å.

² From absorption spectrum at 4.2 K. Energies correspond to iT_{1u} band maxima and are referred to $1T_{1u}$ zero-phonon line at 27049 cm^{-1} , except for the $4T_{1u}$ (29272 cm^{-1}) and $16T_{1u}$ (46649 cm^{-1}) band maxima, which are referred to the $1T_{1u}$ band maximum at 27262 cm^{-1} (Ref. 5). See text for details.

³ From absorption spectrum at 10 K. Tentative assignment in parentheses. Energies correspond to $iT_{1u} - 1T_{1u}$ zero-phonon line energy differences. Experimental relative oscillator strengths from Ref. 5 with background corrections from Ref. 10.

⁴ 1, 1', 1'': three types of isolated Yb^{2+} . II-III: three types of Yb^{2+} sites with Yb^{3+} neighbors.

⁵ Error of the calculated $14T_{1u}$ band peak at 18383 cm^{-1} .

TABLE III: Analysis of the $13T_{1u}$, $14T_{1u}$, and $17T_{1u}$ spin-orbit wave functions at different Yb–Cl distances. Only the weights of spin-orbit free wave functions larger than 5% are given.

		Yb–Cl distance (Å)											
		2.70	2.75	2.80	2.84	2.89	2.93	2.95	2.98	3.02	3.07	3.12	3.16
State	Spin-orbit free component	Weights of spin-orbit free wave functions in %											
$13T_{1u}$	$4f^{13}5d(e_g)$												
	1 $^3T_{2u}$								5.57	7.55	9.47		
	1 $^1T_{1u}$									6.09	7.86		
	2 $^1T_{1u}$					6.56	10.83	12.71	15.51	19.64	22.24		
	$4f^{13}5d(t_{2g})$												
	3 $^3T_{1u}$		7.57	8.83	10.79	12.78	14.91	15.44	15.91	15.97	15.54		
	5 $^3T_{1u}$		38.45	36.78	33.82	29.78	24.11	21.84	18.66	14.37	11.29		
	3 3E_u		6.07	5.92	5.65	5.19							
	1 $^3A_{1u}$		33.44	31.61	28.35	24.16	18.72	16.57	13.62	9.73	7.02		
	5 $^1T_{1u}$		7.90	8.54	9.74	11.02	12.39	12.81	13.25	13.54	13.46		47.15
	$4f^{13}a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}6s$												
	6 $^3T_{1u}$	45.45										50.86	27.02
	5 $^3T_{2u}$	51.82										44.27	19.70
$14T_{1u}$	$4f^{13}5d(e_g)$												
	2 $^3T_{1u}$												12.92
	1 3E_u										5.10	22.87	
	1 $^1T_{1u}$										9.04	22.23	
	2 $^3T_{2u}$											14.64	
	2 $^1T_{1u}$										5.12	15.83	
	$4f^{13}5d(t_{2g})$												
	3 $^3T_{1u}$				30.22	29.40	28.62	28.40	27.83			5.16	
	2 3E_u				12.60	12.91	13.16	13.16	12.90				
	3 $^3T_{2u}$				21.89	22.08	22.31	22.29	22.15				
	5 $^1T_{1u}$				26.16	25.99	25.64	25.68	25.68			17.76	

$4f^{13}a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}6s$

6	$^3T_{1u}$	34.04	36.19	36.64				51.70	50.75	18.03
5	$^3T_{2u}$	14.71	57.30	57.12				47.20	47.90	7.21
6	$^1T_{1u}$	51.19	6.47	6.19						16.78

$17T_{1u}$

$4f^{13}5d(t_{2g})$

4	$^3T_{1u}$							5.13		
2	3E_u	19.06	16.61	15.97				12.96	14.82	15.03
3	$^3T_{2u}$	25.43	21.21	20.85				8.13	20.82	20.32
3	$^1T_{1u}$							13.16	20.38	20.28
4	$^3T_{2u}$							18.49	15.93	18.90
5	$^3T_{1u}$							37.14		
3	3E_u							12.80		
4	$^1T_{1u}$	6.52	5.81	5.59				5.09	5.21	
1	$^3A_{1u}$							17.48		
5	$^1T_{1u}$	34.71	41.64	43.03				43.58	45.30	45.20
								45.71		

$4f^{13}a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}6s$

6	$^3T_{1u}$				40.15		18.35			
5	$^3T_{2u}$						10.30			
6	$^1T_{1u}$				39.47		28.75		44.74	47.32

TABLE IV: Data of potentially emitting levels under high energy excitation and characteristics of the predicted emission bands. Calculated origin of emission bands are shifted -3500 cm^{-1} . All energies are given in cm^{-1} . See text for details.

levels	energy gap below level	p^a	emission lifetime	origin of emission band
$4E_u, 5T_{2u}$	4200	20	slow	33800
$6T_{2u}, 5E_u,$ $6T_{1u}$	1700	9	slow $4.200 \mu s$	36400 36600^b
$5A_{1u}$	2000	10	slow	43600^b

^aMultiphonon order, $p = E_{gap}(i\Gamma)/\hbar\nu_{max}$. See text for details.

^bExcitation should be done below the barrier for crossing to lower states; the barrier height is $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ above the electronic origin.

FIG. 1: YbCl_8 moiety breathing mode potential energy curves of the states of the $(\text{YbCl}_8\text{Sr}_{12})^{18+}$ cluster embedded in SrCl_2 with dominant configurational character $4f^{13}5d(e_g)$ (red), $4f^{13}5d(t_{2g})$ (blue), and $[4f^{13}a_{1g}^{YbTE} - 4f^{13}6s]$ (green), in increasing energy order. All results include SrCl_2 host embedding, scalar relativistic effects, and 96 valence electron correlation. Left: spin-orbit free results. Right: spin-orbit results. States with strong mixing of configurational character are shown in black.

FIG. 2: Lowest bands in absorption spectra of Yb^{2+} -doped SrCl_2 . a (upper horizontal scale): Experimental spectrum at 4.2 K of Ref. 9. b (lower horizontal scale): Vibrational progressions on the a_{1g} vibrational mode for the lowest three T_{1u} states (see Table I). Inset: Vibrational progression of the $1T_{1u}$ state calculated using $|R_e(1T_{1u}) - R_e(1A_{1g})| = 0.075 \text{ \AA}$. See text for details.

FIG. 3: Calculated absorption spectrum of Yb^{2+} -doped SrCl_2 using spin-orbit CI data from Table II and different values for the line broadening parameter (35 and 5 cm^{-1} in the low and high resolution spectra, respectively); the higher energy scale shows the calculated energies shifted by -3500 cm^{-1} . The most intense T_{1u} electronic origins are indicated with the ordinals used in Table II. Some electric dipole forbidden origins are indicated with vertical bars. The potential energy curves of all states of T_{1u} symmetry are plotted in the inset; their energies are referred to that of $1T_{1u}$; their spectroscopic constants are given in Table III of Paper I. States 5, 14, and 21 T_{1u} are indicated and the energy curves of 13, 14, and 17 T_{1u} are plotted with thicker lines to facilitate visualization. The Yb–Cl equilibrium geometry of the ground state is indicated with a vertical dotted line at 2.955 \AA .

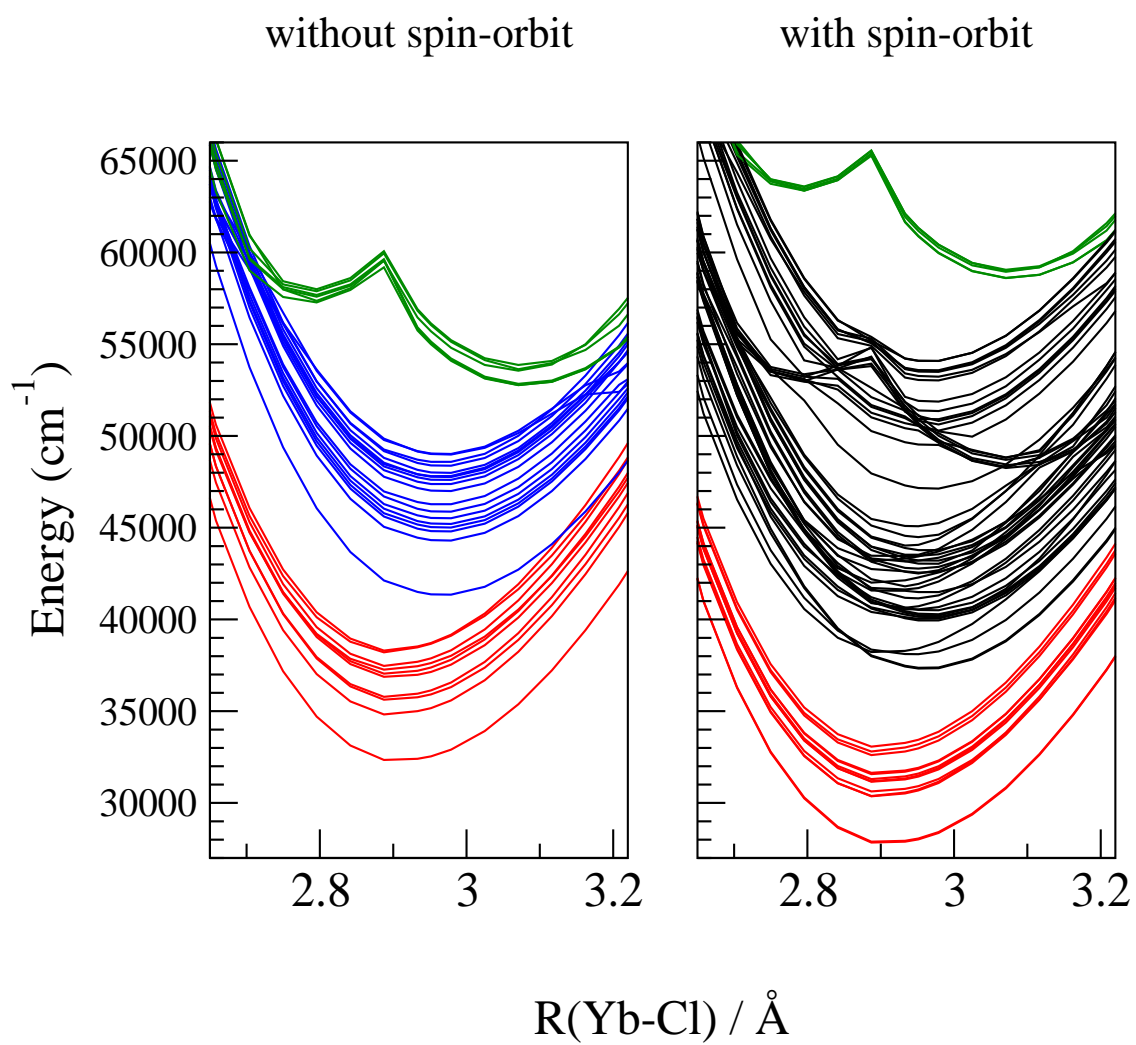


Figure 1.

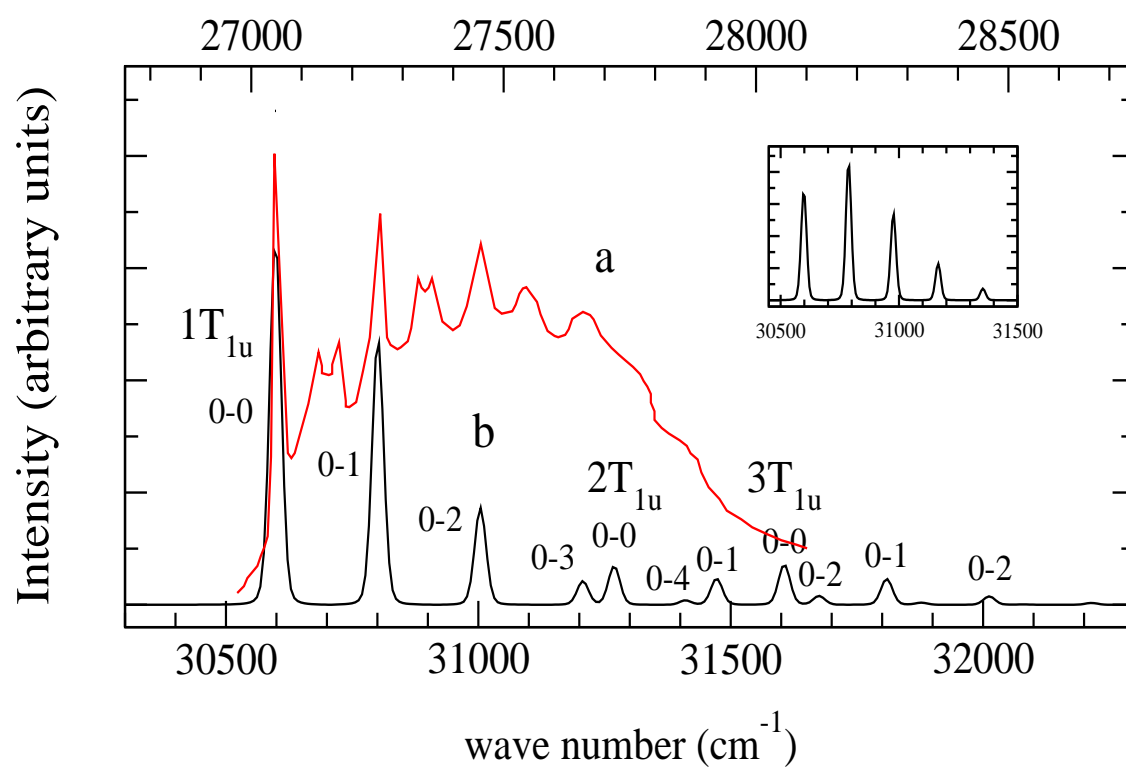


Figure 2.

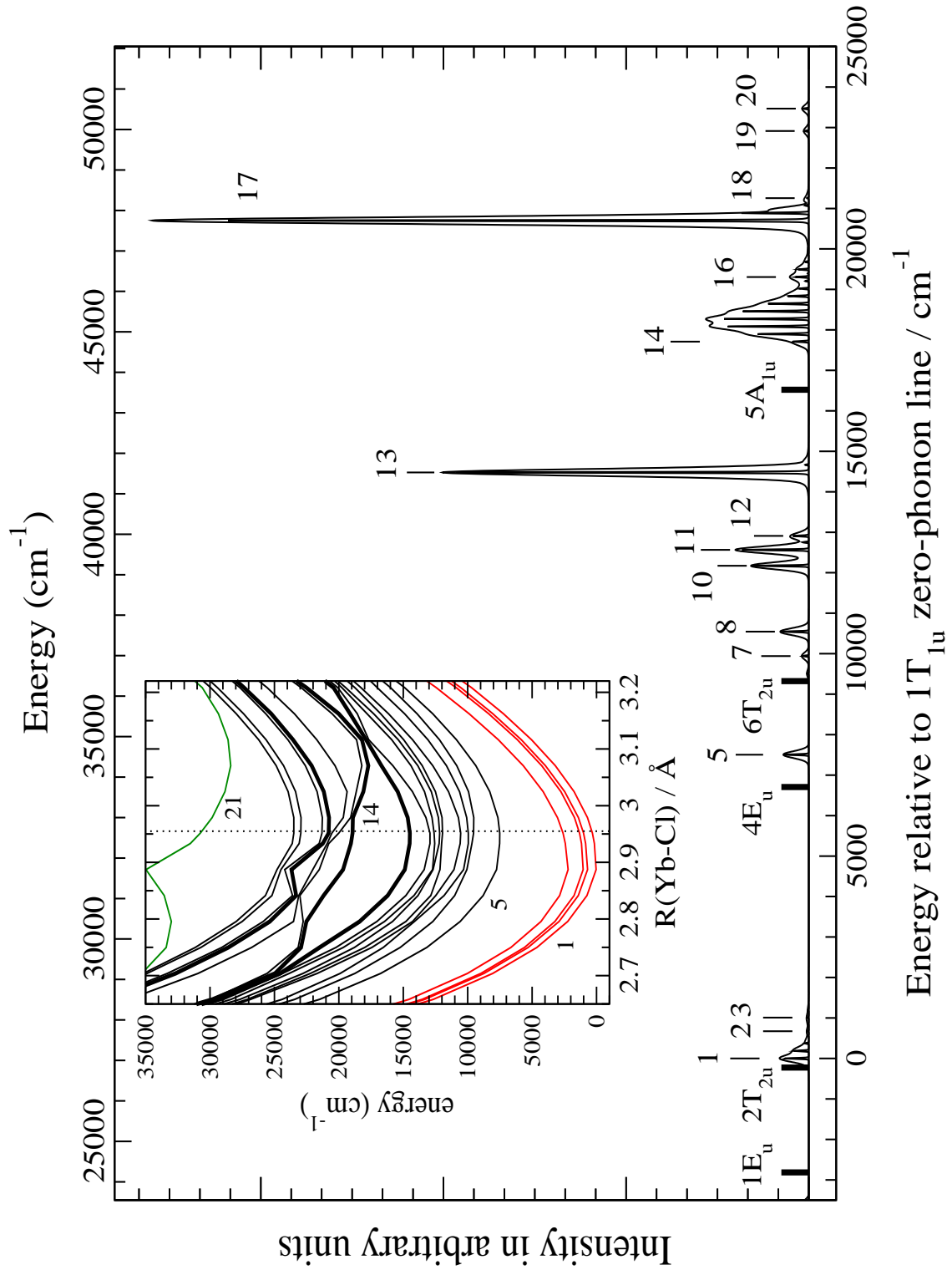


Figure 3.

Capítulo 12

Conclusiones Generales

12.1. Conclusiones

En esta tesis versada en el estudio de lantánidos divalentes pesados dopados en sólidos cristalinos, en especial, de Yb^{2+} dopado en CsCaBr_3 y en SrCl_2 hemos recogido las siguientes conclusiones generales:

- Los estudios experimentales revelan la existencia de dos bandas de naturaleza bien diferenciada en la parte baja del espectro de emisión de $\text{CsCaBr}_3:\text{Yb}^{2+}$. La primera, de menor energía, es prohibida y de emisión lenta (ns), y la segunda es permitida y de emisión rápida (μs). Hemos estudiado los estados excitados más bajos en energía de $\text{CsCaBr}_3:\text{Yb}^{2+}$, analizando la composición de su función de onda espín-órbita en términos de sus componentes sin espín-órbita y la naturaleza de las bandas de menor energía del espectro de emisión originadas por estos estados. Nuestro estudio teórico muestra que existen dos estados $1 E_u$ y $1 T_{2u}$ que se encuentran separados del resto de los estados por un gap de energía de 2700 cm^{-1} . La composición de la función de onda espín-órbita de estos estados es de un 90 % 1^3T_{1u} siendo denominados estados de alto espín y por lo tanto, las bandas que estos estados originan se pueden denominar prohibidas por espín. La siguiente banda es debida a los estados $1 T_{1u}$ y $2 T_{1u}$ cuya composición de la función de onda revela una mezcla muy grande de caracteres de espín siendo 41 % el peso máximo de términos 1^1T_{1u} que posibilitan la transición por momento dipolar eléctrico. Las bandas que involucran a estos estados no pueden describirse ni como bandas prohibidas que involucran estados de alto espín ni como bandas permitidas que involucran estados de bajo espín debido a la intensa mezcla espacial y de espín provocado por el acoplamiento espín-órbita. Estas bandas (y las siguientes bandas permitidas) las denominamos bandas posibilitadas por espín que involucran a estados con mezcla de espín, dado que toman su intensidad del carácter limitado (menor del 45 %) del término 1^1T_{1u} .
- Encontramos cuatro bandas en el espectro de emisión teórico de $\text{CsCaBr}_3:\text{Yb}^{2+}$ que deberían ser observadas experimentalmente a bajas temperaturas. Estas bandas son asociadas a emisiones desde los estados $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})^{1-1} T_{2u}$, $1 E_u$;

$4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})^{1-1} T_{1u}$, $2 T_{1u}$; $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})^{1-3} A_{1u}$ y $4f^{13}(7/2)5d(e_g)^{1-8} E_u$. Hemos analizado la naturaleza de las bandas, así como la estabilidad de los estados excitados en función del gap de energía por debajo de ellos, de la relajación por multifonón y de la composición de su función de onda espín-órbita. Concluimos que la primera, tercera y cuarta bandas son prohibidas por momento dipolar eléctrico y de emisión lenta. La segunda es una transición posibilitada por espín cuyo tiempo de vida media teórico es de 400 ns. Hemos investigado también el origen de los gaps de energía que separan los estados responsables de las bandas de emisión. Los gaps son debidos a tres factores: 1) el campo generado por los ligandos que divide los estados excitados en tres configuraciones dominantes $4f^{13}5d(t_{2g})^1$, $4f^{13}5d(e_g)^1$ y $4f^{13}6s^1$ separadas por un gap de energía, 2) los efectos de la correlación electrónica dinámica que separa el estado fundamental de los estados excitados en 30000 cm^{-1} y 3) los efectos del acoplamiento espín-órbita que divide cada conjunto de estados en dos debido al desdoblamiento de la subcapa $4f^{13}$ en sus dos componentes espín-órbita $4f^{13}(J=7/2)$ y $4f^{13}(J=5/2)$.

- Hemos estudiado la fuerte desestabilización que sufren los estados $4f^{13}6s^1$ del Yb^{2+} cuando pasamos de la fase gas hasta el ion embebido en el sólido. Dicha desestabilización es de aproximadamente 20000 cm^{-1} con respecto a la fase gas. Esto se explica del siguiente modo: En el cluster $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ en fase gas el Yb^{2+} no puede retener la densidad electrónica dentro de la caja de ligandos y hay una deslocalización de la carga fuera de los límites del cluster que conduce a la ionización cuando se amplía la base molecular. Esta deslocalización se previene gracias a los efectos del entorno cristalino (*embedding*) que relocaliza la carga en el interior de la caja Br_6 haciendo que los estados $4f^{13}6s^1$ sufran una fuerte desestabilización de hasta 20000 cm^{-1} con respecto a la fase gas.
- Hemos estudiado los estados excitados del $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$ y calculado sus superficies de energía potencial hasta 65000 cm^{-1} por encima del estado fundamental. Encontramos que las estructuras electrónicas son muy complejas, hasta tal punto que solamente los estados altos y más bajos de energía poseen un carácter configuracional dominante, mientras que el resto muestra una anarmonicidad en sus superficies debido a la mezcla configuracional extensa y curvas de energía potencial con doble mínimo debido a cruces evitados entre estados. Todas estas interacciones están gobernadas por los efectos del campo de los ligandos, la correlación electrónica y el acoplamiento espín-órbita. Los estado de mayor energía presentan superficies de energía potencial con doble mínimo como resultado de cruces evitados entre excitones atrapados en Yb, $4f^{13}a_{1g}^{YbTE}$, y estados de la impureza, $4f^{13}6s^1$. Estos estados presentan, en el mínimo a la distancia corta, una deslocalización de la carga fuera de los límites del cluster que se sitúa en las posiciones intersticiales adyacentes de la estructura de fluorita del SrCl_2 y una distancia de enlace Yb-Cl muy cercana al $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{3+}$. Debido a estas características se denominan excitones atrapados por la impureza.
- Hemos calculado los espectros de absorción y emisión del $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$, analizando la naturaleza de sus bandas y el origen de las mismas. Utilizando los datos del estudio de los estados excitados, hemos analizado la influencia de los nuevos estados con doble mínimo y de la extensa mezcla configuracional en los espectros. Además, hemos

reinterpretado los espectros experimentales de Piper *et al.*,²⁰ Loh,²¹ Witzke *et al.*,¹⁴³ Kaplyanskii *et al.*^{151,152} y Pan *et al.*,²³ y reasignado sus bandas basándonos en nuestros cálculos teóricos. Observamos un error sistemático por exceso en las transiciones desde el estado fundamental, de unos 3500 cm^{-1} , que se explica en términos de una excesiva correlación dinámica en el estado fundamental. Una vez desplazadas las energías dicha cantidad, los errores que obtenemos con respecto a los experimentos en las transiciones permitidas por dipolo eléctrico es de 394 cm^{-1} . Hemos analizado los desplazamientos de las distancias de equilibrio de los estados excitados con respecto al estado fundamental y observado como afectan a la progresión vibracional de las bandas comparándola con la experimental. Este desplazamiento explica las diferentes progresiones vibracionales que encontramos en las bandas del espectro de absorción y los efectos de la presión sobre la primera transición permitida. Hemos calculado el tiempo de vida media para la única emisión permitida por momento dipolar eléctrico experimentalmente observada, comparándolos con los datos experimentales: $\tau_{exp} = 0.7\text{--}0.78 \mu\text{s}$, $\tau_{theo} = 0.247\text{--}0.358 \mu\text{s}$. Por último hemos predicho la existencia de otras tres bandas de emisión que deberían de ser observadas en este material, entre 33800 y 43600 cm^{-1} , por encima de las dos ya conocidas y de fotoionización por encima de 49000 cm^{-1} .

- Por último, hemos realizado una aportación de tipo metodológica a la técnica de desplazamiento de estados independientes del espín. A partir de los cálculos de $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$ descubrimos que el criterio de energías para asignación de estados, a la hora de hacer la correspondencia entre los estados de los cálculos con correlación dinámica y los cálculos con acoplamiento espín-órbita, para poder tratar la correlación electrónica y el acoplamiento espín-órbita simultáneamente, puede ser erróneo en aquellos casos en los que las superficies de energía potencial presentan cruces evitados entre estados. Hemos analizado el problema y propuesto un nuevo criterio de asignación, basado en el carácter de las funciones de onda en vez de en la energía, que corrige las asignaciones erróneas en estos casos.

12.2. Conclusions

In this thesis which it is about heavy divalent lanthanides doped in solids, in special, Yb^{2+} -doped CsCaBr_3 and SrCl_2 , we have resume the next general conclusions:

- The experimental works reveal the existence of two different emission band in the lowest part of the spectrum of $\text{CsCaBr}_3:\text{Yb}^{2+}$. The first one, the lowest band, is forbidden and slow (ns), and the second one is allowed and fast (μs). We have studied the lowest excited states of the $\text{CsCaBr}_3:\text{Yb}^{2+}$ and analyzed the spin-orbit wavefunction compositions in terms of the spin-free components and the nature of the lowest bands of the emission spectrum originated by those states. Our results show the existence of two states $1 E_u$ and $1 T_{2u}$ which lay separated from the rest of the manifold by a 2700 cm^{-1} energy gap. The spin-orbit wavefunction composition of these states is 90% $1 {}^3T_{1u}$ so, they are high-spin states, and the band which are due to these two states is labeled as spin-forbidden. The next band is due to

the 1 T_{1u} and 2 T_{1u} and their spin-orbit wavefunction composition reveals a strong mixture of spin character with no more than 41 % of $^1T_{1u}$ terms, which are the terms that enable the transitions by electric dipole moment. The bands that involve such states can not be describe nor as forbidden bands due to high-spin states nor as allowed bands due to low-spin states because of their strong spartial and spin mixture provoke by the spin-orbit coupling. These bands can be labeled as enabled bands which involve spin-mixed states, because they take their intensity from the limited character of $^1T_{1u}$ terms (less than 45 %).

- We found four bands in the theoretical emission spectrum of $\text{CsCaBr}_3\text{:Yb}^{2+}$ that should be experimentally observed at low temperatures. This bands are associated to emissions from $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})^1-1 T_{2u}$, $1 E_u$; $4f^{13}(7/2)5d(t_{2g})^1-1 T_{1u}$, $2 T_{1u}$; $4f^{13}(5/2)5d(t_{2g})^1-3 A_{1u}$ and $4f^{13}(7/2)5d(e_g)^1-8 E_u$ states. We have analyzed the nature of these bands and the stability of the excited states as a function of the energy gap below them, the multiphonon relaxation, and the spin-orbit wavefunction composition. We conclude that the first, third, and forth bands are forbidden by electric dipole moment and slow emissions. The second band is a spin-enabled transition with theoretical lifetime: 400 ns. We have also investigate the origin of the energy gaps that separate the states which are involved in the emission bands. These gaps are due to three factors: 1) the ligand field which divides the excited states into $4f^{13}5d(t_{2g})^1$, $4f^{13}5d(e_g)^1$, and $4f^{13}6s^1$ manifold, 2) the electronic correlation effects which increase the gap between ground state and the first excited state in 30000 cm^{-1} , 3) the spin-orbit coupling which splits each manifold in two submanifolds due to the splitting of the $4f^{13}$ subshell in its two spin-orbit components $4f^{13}(J=7/2)$ and $4f^{13}(J=5/2)$.
- We have studied the strong shifting of the $4f^{13}6s^1$ states of Yb^{2+} from gas phase to the embedded ion in the solid. This shift is about 20000 cm^{-1} compare to gas phase. This can be explain as follows: in the cluster $(\text{YbBr}_6)^{4-}$ in gas phase the Yb^{2+} can not keep the electronic density inside the ligand cage and, therefore, there is a spill of the charge outside the cluster limits which leads to the ionization when the molecular basis set is enlarged. This delocalization can be prevented due to the embedding host effects which relocalized the charge inside
- We have studied the excited states of $\text{SrCl}_2\text{:Yb}^{2+}$ and obtain their potential energy surfaces until 65000 cm^{-1} above the ground state. We found out very complex electronic strutures, so that, only the highest and the lowest energy states have dominant configurational character, whereas the rest exhibit fairly anharmonic and double-well potential energy surfaces with mixed and dual electronic structure, respectively, due to extensive avoided crossings and interactions. All this interaccctions are governed by the effects of the ligands field, electronic correlation, and spin-orbit coupling. The highest energy states presents double-well potential energy surfaces due to the avoided crossings between Yb-trapped excitons, $4f^{13}a_{1g}^{YbTE}$, and local states $4f^{13}6s^1$. This states show a short distance minimun, a charge leak out of the cluster limits which is located at the interstitial sites in the fluorite-type SrCl_2 , and a Yb-Cl distance closed to $\text{SrCl}_2\text{:Yb}^{3+}$. Due to this characteristics this states are called impurity-trapped excitons.

- We have calculated the absorption and emission spectra of Yb^{2+} -doped SrCl_2 . Using the previous obtained data of the excited states, we have analyzed the nature of the bands and their origin, the influence of the unexpected double-well and the extensive configurational mixture on the electronic spectra. Moreover, we have reassigned and reinterpreted the experimental spectra of Piper *et al.*,²⁰ Loh,²¹ Witzke *et al.*,¹⁴³ Kaplyanskii *et al.*,^{151,152} and Pan *et al.*,²³ using our theoretical results. We observed a systematic overestimation of the energy of all excited states with respect to the ground state, about 3500 cm^{-1} , which can be explained due to an overcorrection of the correlation energy of the latter by the correlation methods used. Once all the energies are shifted, the root mean square deviations between calculated and experimental is found to be 394 cm^{-1} . We have analyzed the offsets of the equilibrium distances of the excited states and we have studied how is the influence of this on the vibrational progressions of the bands comparing with experimental data. This offset explains the different vibrational progressions found in the first absorption band and the induced pressure effects on the first allowed transition. We have obtained the lifetime for the only one emission allowed by electric dipole moment experimentally observed, comparing it with the experimental data available: $\tau_{exp} = 0.7\text{--}0.78 \mu\text{s}$, $\tau_{theo} = 0.247\text{--}0.358 \mu\text{s}$. Finally, we have predicted the existence of another three emission bands that should be observed in this material, between 33800 and 43600 cm^{-1} , above the two bands already known and above the photoionization limit at 49000 cm^{-1} .
- Finally, we have performed a methodological correction in the spin-free state shifting technique. From $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$, we figured out that the energy criteria used to assign the states, in order to match the states obtained in the spin-free correlated calculations and the spin-orbit calculations, to treating both electronic correlation and spin-orbit coupling simultaneously, can lead to wrong results in cases in which the potential energy surfaces show avoided crossings. We have analyzed the problem and we have suggested a new assignment criteria, based on the wavefunction character rather than energy, which solves the misleading assignments in these cases.

Apéndice A

Cálculo de las fuerzas de oscilador y del tiempo de vida media de emisión espontánea

Fuerza de oscilador

El momento de transición de dipolo eléctrico para la transición desde el estado $|a\rangle$ al estado $|b\rangle$, se calcula mediante la expresión:

$$f_{ab} = \frac{2}{3} \Delta E_{ab} \mu_{ab}^2 \quad (\text{A.1})$$

donde ΔE_{ab} es la energía de la transición vertical $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ en unidades de hartree (1 hartree=219474.625 cm⁻¹), y μ_{ab} se define en términos del momento de transición de dipolo eléctrico (en unidades atómicas) entre uno de los subniveles del estado inicial (γ_a), y todos los n subniveles del estado final ($\sum_{\gamma_b=1}^n$):

$$\mu_{ab}^2 = \sum_{\gamma_b=1}^n |\langle a_{\gamma_a} | \hat{\mu} | b_{\gamma_b} \rangle|^2 \quad (\text{A.2})$$

En la ecuación A.2 únicamente tenemos en cuenta la contribución electrónica, calculada a una determinada configuración nuclear, la correspondiente a la geometría de equilibrio del estado inicial, $|a\rangle$, por lo que los valores de μ_{ab}^2 serán aproximaciones a valores más precisos en los que se incluyan también los efectos de las vibraciones.¹⁵⁷

Tiempo de vida media de emisión.

Los coeficientes de Einstein para la emisión espontánea se calculan como:^{157, 158}

$$A_{ab} = \frac{2\omega_{ab}^3 \mu_{ab}^2}{3\varepsilon_0 h c^3} = \frac{16\pi^3 \mu_{ab}^2}{3\varepsilon_0 h \lambda_{ab}^3} \quad (\text{A.3})$$

donde ω_{ab} es la frecuencia angular de la emisión, $\omega_{ab} = 2\pi/\lambda_{ab}$, λ_{ab} es la longitud de onda de la emisión, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y ε_0 la permitividad del vacío. Si los valores ΔE_{ab} se expresan en cm^{-1} , y los valores de μ_{ab} en unidades atómicas, podemos expresar los valores A_{ab} como:¹⁵⁷

$$A_{ab} = 2,02608 \times 10^{-15} \Delta E_{ab}^3 \mu_{ab}^2 \quad (\text{A.4})$$

A partir de los coeficientes de Einstein para la emisión, calculamos el tiempo de vida media para la emisión espontánea desde el estado $|a_{\gamma_a}\rangle$ como:

$$\tau = \frac{1}{\sum_{b < a} A_{ab}} \quad (\text{A.5})$$

donde $b < a$ significa que el sumatorio recorre todos los estados electrónicos $|b\rangle$ de menor energía que el estado emisor $|a_{\gamma_a}\rangle$.

Apéndice B

Aproximación semiclásica dependiente del tiempo de Heller

La aproximación semi-clásica dependiente del tiempo de Hellerr,^{117,118} nos permite calcular el perfil de la banda de absorción y de emisión.

La intensidad de una absorción viene dada por la expresión:

$$I(\omega) = \omega \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \langle \phi | \phi(t) \rangle dt \quad (\text{B.1})$$

donde ω es la energía de la transición, ϕ es la función vibracional inicial y $\phi(t)$ es la propagación en el estado final.

Si sólo tenemos en cuenta el modo vibracional totalmente simétrico, aplicamos la aproximación armónica y utilizamos el mismo valor de frecuencia de vibración para los estados inicial y final, $\omega_{a_{1g}}$, de forma que:

$$\langle \phi | \phi(t) \rangle = \exp \left[-\frac{\Delta_{a_{1g}}^2}{2} (1 - e^{i\omega_{a_{1g}} t}) - \frac{i\omega_{a_{1g}} t}{2} - iE_0 t - \Gamma^2 t^2 \right] \quad (\text{B.2})$$

donde $\Delta_{a_{1g}}$ es un desplazamiento adimensional definido como:

$$\Delta_{a_{1g}} = \left[\frac{\mu_{a_{1g}} \omega_{a_{1g}}}{\hbar} \right]^{1/2} \Delta Q_{a_{1g}} \quad (\text{B.3})$$

Si tenemos un cluster octaédrico (YbBr_6)⁴⁻, la contribución del modo totalmente simétrico a la distorsión es:

$$\Delta R_{Yb-Br}(a_{1g}) = \frac{\Delta Q_{a_{1g}}}{\sqrt{6}} \quad (\text{B.4})$$

Si tenemos un cluster cúbico, por ejemplo (YbCl_8)⁶⁻, la contribución del modo totalmente simétrico a la distorsión es:

$$\Delta R_{Yb-Cl}(a_{1g}) = \frac{\Delta Q_{a_{1g}}}{\sqrt{8}} \quad (\text{B.5})$$

Por último, E_0 es la energía de transición mínimo a mínimo entre el estado inicial y el estado final, y Γ es un factor arbitrario de ensanchamiento de las líneas vibracionales.

Parte III

Bibliografía

Bibliografía

- [1] J. Emsley in *Nature's Building Blocks An A-Z Guides to the Elements* Oxford University Press, 2003.
- [2] C. Baskerville, *Science* **19**, 88 (1904).
- [3] C. K. Jorgensen in *The inner Mechanism of Rare Earth Elucidated by Photo-Electron Spectra* Springer, Berlin/Heidelberg, 1973.
- [4] I. McGill in *Rare Earth Elements* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim, 2005.
- [5] J.-C. G. Bünzli and C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* **34**, 1048 (2005).
- [6] K. Matsumoto and J. G. Yuan, *Lanthanide Chelates as Flourescent Labels for Diagnostics and Biotechnology* Metal Ions in Biological Systems, A. Sigel and H. Sigel, Vol. 40, Ch. 6, Marcel Dekker Inc., New York, 2003.
- [7] S. Aime, S. G. Crich, E. Gianolio, G. B. Giovenzana, L. Tei and E. Terreno, *Coord. Chem. Rev.* **250**, 1562 (2006).
- [8] L. Armelao, S. Quici, F. Barigelli, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini and E. Tondelo, *Coord. Chem. Rev.* **254**, 487 (2010).
- [9] J. Kido and Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **102**, 2357 (2002).
- [10] S. Shionoya and W. M. Yen, *Phosphor Handbook* CRC Press Inc., Boca Raton, FL, 33431, USA, 1999.
- [11] J. Y. Tsao, *IEEE Circuits & Devices* **20**, 28 (2004).
- [12] L. van Pieterson *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 045113 (2002).
- [13] L. van Pieterson, M. F. Reid, G. W. Burdick, and A. Meijerink, *Phys. Rev. B* **65**, 045114 (2002).
- [14] R. T. Wegh and A. Meijerink, *Phys. Rev. B* **60**, 10820 (1999).
- [15] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam and A. Meijerink, *Science* **283**, 663 (1999).
- [16] P. Larsen, M. Adlung, and C. Wickleder, Rare Earth Conference, Wroclaw, 2006 (unpublished), Abstract CI3.

- [17] E. Beurer, J. Grimm, P. Gerner and H. U. Güdel, J. Amer. Chem. Soc. **128**, 3110 (2006).
- [18] J. Grimm, E. Beurer, P. Gerner and H. U. Güdel, Chem. Eur. J. **13**, 1152 (2007).
- [19] J. Grimm and H. U. Güdel, Chem. Phys. Lett. **404**, 40 (2005).
- [20] T. S. Piper, J. P. Brown, and D. S. McClure, J. Chem. Phys. **46**, 1353 (1967).
- [21] E. Loh, Phys. Rev. B **7**, 1846 (1973).
- [22] J. Rubio, J. Phys. Chem. Solids **52**, 101 (1991).
- [23] Z. Pan, C. Duan, and P. A. Tanner, Phys. Rev. B **77**, 085114 (2008).
- [24] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).
- [25] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **156**, 864 (1964).
- [26] R. G. Parr and W. Yang in *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* Oxford Science Publications (New York, 1989).
- [27] E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1984).
- [28] B. Ordejón, L. Seijo, and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys. **119**, 6143 (2003).
- [29] F. Ruipérez, Z. Barandiarán, and L. Seijo, J. Chem. Phys. **123**, 244703 (2005).
- [30] L. Visscher, T. Saue, W. C. Nieuwpoort, K. Faegri, and O. Gropen, J. Chem. Phys. **99**, 6704 (1993).
- [31] S. Okada and O. Matsuoka, J. Chem. Phys. **91**, 4193 (1989).
- [32] A. K. Mohanty and E. Clementi, Int. J. Quantum Chem. **37**, 487 (1990).
- [33] L. Visscher, O. Visser, P. J. C. Aerts, H. Merenga and W. C. Nieuwpoort, Comput. Phys. Commun. **81**, 120 (1994).
- [34] E. Eliav and U. Kaldor, Chem. Phys. Lett. **248**, 405 (1996).
- [35] L. Foldy and S. Wouthuysen, Phys. Rev. **78**, 29 (1950).
- [36] J. Sucher, Phys. Rev. **22**, 348 (1950).
- [37] M. Douglas and N. M. Kroll, Ann. Phys. (N.Y.) **82**, 89 (1974).
- [38] R. D. Cowan and D. C. Griffin, J. Opt. Soc. Am. **66**, 1010 (1976).
- [39] J. H. Wood and A. M. Boring, Phys. Rev. B **18**, 2701 (1978).
- [40] L. Seijo, J. Chem. Phys. **102**, 8078 (1995).
- [41] P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, Phys. Rev. B **53**, 10441 (1996).

- [42] J. Soler, E. M. Artacho, J. D. Gale, J. Junquera, P. Ordejón and D. Sánchez-Portal, *J. Phys. Condensed Matter* **14**, 2745 (2002).
- [43] C. S. Nichols, C. G. van de Walle, and T. S. Pantelides, *Phys. Rev. B* **40**, 5484 (1989).
- [44] A. B. Muñoz-García, E. Anglada and L. Seijo, *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 1991 (2009).
- [45] L. Seijo and Z. Barandiarán, in *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, edited by J. Leszczyński (World Scientific, Singapore, 1999), Vol. 4, p. 55.
- [46] B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **48**, 157 (1980).
- [47] P. E. M. Siegbahn, A. Heiberg, B. O. Roos, and B. Levy, *Phys. Scr.* **21**, 323 (1980).
- [48] P. E. M. Siegbahn, A. Heiberg, J. Almlöf, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **74**, 2384 (1981).
- [49] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **94**, 5483 (1990).
- [50] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96**, 1218 (1992).
- [51] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **81**, 109 (1926).
- [52] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [53] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **32**, 186 (1928).
- [54] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [55] J. Pople and R. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22**, 571 (1954).
- [56] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [57] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [58] B. O. Roos and P.-O. Widmark, *European Summerschool in Quantum Chemistry 2003* (University of Lund, Lund, Sweden, 2003).
- [59] P.-A. Malmqvist and B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **155**, 189 (1989).
- [60] C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [61] M. Merchán, in *Química Teórica y Computacional*, edited by J. A. y J. Bertrán (Universitat Jaume I, Castellón, España, 2000).
- [62] B. O. Roos and K. Andersson, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 215 (1995).
- [63] N. Forsberg and P.-A. Malmqvist, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 196 (1997).
- [64] A. Zaitsevskii and J. P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **223**, 597 (1995).

- [65] J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos and L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 299 (1998).
- [66] G. Sánchez-Sanz, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.*, in press.
- [67] G. Sánchez-Sanz, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **131**, 024505 (2009).
- [68] G. Sánchez-Sanz, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Phys. Chem. A* **113**, 12591 (2009).
- [69] R. E. Moss, *Advanced Molecular Quantum Mechanics, Studies in Chemical Physics* (Chapman and Hall, London, 1973).
- [70] A. Sommerfeld, *Ann. Phys.* **51**, 1 (1916).
- [71] O. Gropen, in *Relativistic Effects in Atoms and Molecules*, Vol. 2 of *Methods in Computational Chemistry*, edited by S. Wilson (Plenum, New York, 1988), p. 109.
- [72] R. M. Pitzer and N. W. Winter, *J. Phys. Chem.* **92**, 3061 (1988).
- [73] C. Teichteil, M. Pelissier, and F. Spiegelmann, *Chem. Phys.* **81**, 273 (1983).
- [74] Z. Barandiarán, L. Seijo, and S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **93**, 5843 (1990).
- [75] Z. Barandiarán and L. Seijo, *Can. J. Chem.* **70**, 409 (1992).
- [76] Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **101**, 4049 (1994).
- [77] W. Gordon, *Z. Phys.* **40**, 117 (1926).
- [78] O. Klein, *Z. Phys.* **41**, 407 (1927).
- [79] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **117**, 610 (1928).
- [80] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **118**, 351 (1928).
- [81] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **126**, 360 (1930).
- [82] P. A. M. Dirac, in *The Principles of Quantum Mechanics* (Clarendon Press, Oxford, 4th Edition, 1982).
- [83] C. G. Darwin, *Phil. Mag.* **39**, 537 (1920).
- [84] G. Breit, *Phys. Rev.* **34**, 553 (1929).
- [85] G. Breit, *Phys. Rev.* **36**, 383 (1930).
- [86] R. Llusar, M. Casarrubios, Z. Barandiarán, and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **105**, 5321 (1996).
- [87] V. Vallet, L. Maron, C. Teichteil, and J.-P. Flament, *J. Chem. Phys.* **113**, 1391 (2000).
- [88] P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, and B. Schimmelpfennig, *Chem. Phys. Lett.* **357**, 230 (2002).

- [89] MOLCAS version 6.3, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrády, L. Seijo, *Computational Material Science*, **28**, 222 (2003).
- [90] B. A. Hess, C. M. Marian, U. Wahlgren, and O. Gropen, *Chem. Phys. Lett.* **251**, 365 (1996).
- [91] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [92] S. Huzinaga and A. A. Cantu, *J. Chem. Phys.* **55**, 5543 (1971).
- [93] S. Huzinaga, D. McWilliams, and A. A. Cantu, *Adv. Quantum Chem.* **7**, 187 (1973).
- [94] R. McWeeny, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **253**, 242 (1959); *Rev. Mod. Phys.* **32**, 335 (1960); M. Kleiner and R. McWeeny, *Chem. Phys. Lett.* **19**, 476 (1973).
- [95] R. McWeeny, *Methods of molecular quantum mechanics*, 2nd ed. (Academic Press, London, 1989).
- [96] R. G. Parr, F. O. Ellison, and P. G. Lykos, *J. Chem. Phys.* **24**, 1106 (1956).
- [97] G. Höjer and J. Chung, *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 623 (1978).
- [98] Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **89**, 5739 (1988).
- [99] Z. Barandiarán and L. Seijo, in *Computational Chemistry: Structure, Interactions and Reactivity*, Vol. 77B of *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, edited by S. Fraga (Elsevier, Amsterdam, 1992), pp. 435–461.
- [100] S. Huzinaga, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **80**, 51 (1991).
- [101] S. Katsuki, *Can. J. Chem.* **70**, 285 (1992).
- [102] S. Katsuki, *J. Chem. Phys.* **98**, 496 (1993).
- [103] H. M. Evjen, *Phys. Rev.* **39**, 675 (1932).
- [104] M. A. Nygren, L. G. M. Pettersson, A. Freitag, V. Staemmler, D. H. Gay and A. L. Rohl, *J. Phys. Chem.* **100**, 294 (1996).
- [105] J. L. Pascual, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **98**, 9715 (1993).
- [106] C. K. Jørgensen and J. S. Brinen, *Mol. Phys.* **6**, 629 (1963).
- [107] L. van Pieterse, R. T. Wegh, A. Meijerink, and M. F. Reid, *J. Chem. Phys.* **115**, 9382 (2001).
- [108] J. Grimm, E. Beurer, and H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **45**, 10905 (2006).
- [109] J. Grimm, O. S. Wenger, K. W. Krämer and H. U. Güdel, *J. Lumin.* **126**, 590 (2007).
- [110] H. J. Seifert and D. Haberhauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **491**, 301 (1982).

- [111] L. Seijo, Z. Barandiarán, and B. Ordejón, *Mol. Phys.* **101**, 73 (2003).
- [112] L. Seijo, Z. Barandiarán, and E. Harguindey, *J. Chem. Phys.* **114**, 118 (2001).
- [113] J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, edited by S. Huzinaga, (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- [114] From B. Roos unpublished ANO-RCC basis set for Br included in the MOLCAS basis set libraries.
- [115] Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **118**, 7439 (2003).
- [116] COLUMBUS suite of programs. (ARGOS, CNVRT, SCFPQ, LSTRN, CGDBG, and CIDBG.) R. M. Pitzer (principal author). See: A. H. H. Chang and R. M. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2500 (1989), and references therein for a description. CNVRT and LSTRN have been adapted to handle AIMP integrals by L. Seijo. CIDBG has been modified for spin-free-state-shifted spin-orbit CI calculations by M. Casarrubios.
- [117] E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **62**, 1544 (1975).
- [118] E. J. Heller, *Acc. Chem. Res.* **14**, 368 (1981).
- [119] J. I. Zink and K. S. Shin, *Advances in Photochemistry* (Wiley, New York, 1991), Vol. 16, pp. 119–214.
- [120] S. Kück, *Appl. Phys. B* **72**, 515 (2001).
- [121] L. A. Riseberg and H. W. Moos, *Phys. Rev.* **174**, 429 (1968).
- [122] H. W. Moos, *J. Lumin.* **1,2**, 106 (1970).
- [123] C. W. Struck and W. H. Fonger, *J. Lumin.* **10**, 1 (1975).
- [124] C. Reber and H. U. Güdel, *J. Lumin.* **47**, 7 (1990).
- [125] B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **48**, 157 (1980); P. E. M. Siegbahn, A. Heiberg, J. Almlöf, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **74**, 2384 (1981); P. Siegbahn, A. Heiberg, B. Roos, and B. Levy, *Phys. Scr.* **21**, 323 (1980).
- [126] P. Huang and E. A. Carter, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **59**, 261 (2008).
- [127] L. Seijo and Z. Barandiarán, in *Relativistic Electronic Structure Theory: Part 2. Applications*, edited by P. Schwerdtfeger (Elsevier, Amsterdam, 2004), pp. 417–475.
- [128] P. A. Tanner, C. S. K. Mak, N. M. Edelstein, K. M. Murdoch, G. Liu, J. Huang, L. Seijo and Z. Barandiarán, *J. Amer. Chem. Soc.* **125**, 13225 (2003).
- [129] F. Ruipérez, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **122**, 234507 (2005).
- [130] J. Gracia *et al.*, *J. Lumin.* **128**, 1248 (2008).
- [131] Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **119**, 3785 (2003).

- [132] Z. Barandiarán *et al.*, J. Solid State Chem. **178**, 464 (2005).
- [133] B. W. Bryant, J. Opt. Soc. Amer. **55**, 771 (1965).
- [134] S. Lizzo, A. Meijerink, and G. Blasse, J. Lumin. **59**, 185 (1994).
- [135] S. Lizzo, A. Meijerink, G. Dirksen, and G. Blasse, J. Lumin. **63**, 223 (1995).
- [136] S. Lizzo, A. M. G. Dirksen, and G. Blasse, J. Phys. Chem. Solids **56**, 959 (1995).
- [137] B. R. Judd, Phys. Rev. Lett. **39**, 242 (1977).
- [138] C. A. Morrison, J. Chem. Phys. **72**, 1001 (1980).
- [139] M. Bettinelli and R. Moncorgé, J. Lumin. **92**, 287 (2001).
- [140] D. S. McClure and Z. Kiss, J. Chem. Phys. **39**, 3251 (1963).
- [141] D. S. McClure and C. Pédrini, Phys. Rev. B **32**, 8465 (1985).
- [142] B. Ordejón, L. Seijo, and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys. **126**, 194712 (2007).
- [143] H. Witzke, D. S. McClure, and B. Mitchell, in *Luminescence of Crystals, Molecules, and Solutions*, edited by F. E. Williams (Plenum, New York, 1973), p. 598.
- [144] C. Duan and M. F. Reid, Phys. Rev. B **66**, 155108 (2002).
- [145] C. Wickleder, J. All. Comp. **300**, 193 (2000).
- [146] B. Moine, C. Pédrini, D. S. McClure and H. Bill, J. Lumin. **40&41**, 299 (1988).
- [147] P. Dorenbos, J. Andriessen, and C. W. E. van Eijk, J. Solid State Chem. **171**, 133 (2003).
- [148] T. H. Dunning and P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, edited by H. F. Schaefer III (Plenum, New York, 1977).
- [149] L. Seijo and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys. **118**, 5335 (2003).
- [150] T. Justel, H. Nikol, and C. Ronda, Angew. Chem. Int. Ed. **37**, 3085 (1998).
- [151] A. A. Kaplyanskii and P. L. Smolyanskii, Sov. Phys. Solid State **17**, 357 (1975).
- [152] A. A. Kaplyanskii and P. L. Smolyanskii, Opt. Spectrosc. **40**, 301 (1976).
- [153] R. Valiente, F. Rodríguez, J. González, H. U. Güdel, R. Martín-Rodríguez, L. Nataf, M. N. Sanz-Ortiz and K. Krämer, Chem. Phys. Lett. **481**, 149 (2009).
- [154] C. S. Yoo, H. B. Radousky, N. C. Holmes and N. M. Edelstein, Phys. Rev. B **44**, 830 (1991).
- [155] J. L. Pascual, Z. Barandiarán and L. Seijo, Phys. Rev. B **76**, 104109 (2007).
- [156] M. F. Reid, L. Hu, S. Frank, C-K. Duan S. Xia and M. Yin, Eur. Jour. Inorg. Chem. **128**, 2649 (2010).

- [157] J. Oddershede, Phys. Scr. **20**, 587 (1979).
- [158] R. C. Hilborn, Nuc. Phys. **A492**, 637 (1989).